GT.0000027055

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

GIÁO TRÌNH
Thí nghiệm HOÁ PHÂN TÍCH



UYÊN
LIỆU

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
Trường Đại học Sư phạm

DƯƠNG THỊ TÚ ANH – MAI XUÂN TRƯỜNG

GIÁO TRÌNH
THÍ NGHIỆM HOÁ PHÂN TÍCH

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU

Thí nghiệm Hoá phân tích là môn học về các phương pháp xác định thành phần định tính và định lượng các chất riêng lẻ cũng như trong hỗn hợp. Để có thể lựa chọn được phương pháp phân tích định tính cũng như định lượng thích hợp, ta phải hiểu bản chất các quá trình xảy ra trong dung dịch của mẫu cần phân tích. Cuốn thí nghiệm Hoá phân tích giới thiệu một cách khái quát nhất các phương pháp phân tích thông thường trong phân tích định tính và phân tích định lượng các chất. Đây là những nội dung có sự liên quan mật thiết với phần lí thuyết Hoá phân tích 1, 2.

Để biên soạn cuốn Giáo trình Thí nghiệm Hoá phân tích, các tác giả đã tham khảo các giáo trình của Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc Gia Hà Nội và của các thầy cô, đồng nghiệp trong khoa Hoá học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên.

Đối tượng phục vụ chủ yếu của giáo trình này là sinh viên và cán bộ giảng dạy môn Hoá học của Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên. Ngoài ra cuốn bài giảng này cũng có thể là tài liệu tham khảo cho sinh viên các trường Đại học và Cao đẳng có học tập môn Hoá phân tích.

Trong quá trình biên soạn giáo trình này, mặc dù các tác giả đã hết sức cố gắng, nhưng khó tránh khỏi những thiếu sót. Mong nhận được nhiều ý kiến đóng góp, xây dựng của các thầy cô giáo và các bạn sinh viên. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

Tập thể tác giả

NỘI QUY PHÒNG THÍ NGHIỆM

1. Nội quy phòng thí nghiệm

1.1. Chỉ được làm thí nghiệm khi chuẩn bị kĩ bài thực hành, được giáo viên kiểm tra và cho phép tiến hành.

1.2. Trong khi làm thí nghiệm phải giữ gìn trật tự, vệ sinh chung.

1.3. Không được làm thí nghiệm một mình khi không có giáo viên hướng dẫn. Trong giờ thực hành, khi cần rời khỏi phòng thí nghiệm phải báo cáo giáo viên hướng dẫn.

1.4. Sắp xếp, bảo quản và sử dụng dụng cụ, hoá chất theo quy định, không dùng hoá chất trong bình mất nhãn. Không sử dụng các dụng cụ, hoá chất không liên quan đến bài thực hành.

1.5. Không được ăn uống, hút thuốc trong phòng thí nghiệm. Không được nếm hoặc ngửi trực tiếp hoá chất. Trong trường hợp muốn thử mùi của chất, dùng tay phẩy nhẹ mùi của hoá chất ở trên miệng bình vào mũi.

1.6. Khi dùng các chất độc hại (HCN, KCN, NaCN,...) phải có sự hướng dẫn của giáo viên và phải làm trong tủ hút.

1.7. Trong mọi trường hợp phải chú ý bảo vệ mắt (đặc biệt khi dùng kiềm, axit đặc, amoniac,...).

1.8. Đổ dung dịch chất thải, dung môi bẩn, chất phế thải dạng rắn, giấy lọc,... vào đúng chỗ quy định.

1.9. Thực hành tiết kiệm: điện, nước cất, nước máy và hoá chất,...

1.10. Trước khi ra về phải kiểm tra, vệ sinh chỗ làm việc, cất dọn hoá chất và dụng cụ, khoá tất cả các vòi nước, tắt điện.

2. Các biện pháp phòng ngừa bỏng

2.1. Khi chuyển cốc (chai, lọ,...) chứa chất lỏng nóng cần giữ bằng cả hai tay. Một tay giữ cốc đưa ra xa khỏi người, một tay để dưới cốc có lót khăn. Khi chuyển nhiều cốc cần dùng khay có gờ cao.

2.2.Khi lấy các chất lỏng có khả năng gây bỏng hay dễ bay hơi như axit đặc, amoniac,... vào pipet phải dùng quả bóp, không được hút bằng miệng. Khi rót phải đeo găng tay cao su.

2.3. Khi pha loãng axit sunfuric phải vừa khuấy, vừa rót từ từ từng giọt axit đặc vào nước lạnh. Tuyệt đối không được làm ngược lại (rót nước vào axit sunfuric đặc).

2.4. Chỉ trung hoà axit hoặc kiềm sau khi đã pha loãng.

2.5. Trước khi đun nóng các dung dịch phải khuấy, lắc đều dung dịch. Vì tỉ trọng của lớp trên và lớp dưới khác nhau có thể gây nóng cục bộ làm sôi đột ngột chất lỏng và bắn chất lỏng ra ngoài cốc.

2.6. Các lọ chứa Br_2, H_2O_2, HF, H_2SO_4, ... cần rất thận trọng để không làm hỏng nút. Khi mở phải hướng miệng lọ ra phía khác, không được hướng vào phía có người.

2.7. Các chất lỏng dễ bay hơi như ete, axeton, CS_2, C_6H_6,... cần được bảo quản kín ở chỗ mát và tối.

3. Cấp cứu sơ bộ khi bị bỏng

3.1. Khi bị bỏng axit và brom thì rửa chỗ bỏng bằng nước nhiều lần, sau đó rửa bằng dung dịch $NaHCO_3$ 5% hoặc dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ 10% rồi rửa lại bằng nước.

3.2. Khi bị bỏng dung dịch HF thì phải rửa ngay bằng dòng nước vài giờ cho tới khi bề mặt da đã bị trắng phải hồng trở lại. Sau đó đắp bằng huyền phù MgO 20% trong glyxerol mới điều chế.

3.3. Khi bị bỏng bởi kiềm thì rửa chỗ bỏng bằng nước nhiều lần, sau đó rửa bằng dung dịch axit boric 2% hoặc dung dịch CH_3COOH 2% rồi rửa lại bằng nước.

THÍ NGHIỆM
HOÁ PHÂN TÍCH 1

BÀI 1: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC CATION NHÓM I (Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+})

1.1. Đặc điểm chung của các cation nhóm I

Các cation nhóm I tạo được hợp chất ít tan với nhiều axit vô cơ, với các dung dịch kiềm và một số muối tan. Trong đó HCl loãng tạo được với các cation nhóm I những kết tủa khó tan, không bị các ion khác gây ảnh hưởng, nên ***HCl loãng được coi là thuốc thử của các ion nhóm I*** và HCl được dùng để tách nhóm này ra khỏi các nhóm ion khác.

Mặt khác, tuy các ion của nhóm I đều tác dụng với HCl tạo các kết tủa AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 nhưng những kết tủa này có nhiều tính chất khác nhau, nên ta có thể dựa vào đó để tách chúng ra khỏi nhau, cụ thể là:

+ Độ tan của $PbCl_2$ (và cả các chì halogenua nói chung) tăng nhiều theo nhiệt độ (khoảng hơn 2 lần khi nhiệt độ tăng thêm 10^0C) còn độ tan của AgCl và Hg_2Cl_2 gần như không tăng khi nhiệt độ tăng.

+ Hầu hết các muối khó tan của chì đều dễ tan trong dung dịch kiềm tạo nên plumbit PbO_2^{2-}, trong khi đó các muối khó tan của bạc và thuỷ ngân không có tính chất này.

Vì vậy, có thể dựa vào các đặc điểm trên để tách ion Pb^{2+} ra khỏi hỗn hợp.

Khác với các muối AgCl và $PbCl_2$, riêng Hg_2Cl_2 có thể chuyển thành kết tủa màu xám đen của hỗn hợp Hg và NH_2HgCl trong dung dịch amoniac.

Trong khi đó, hầu hết các muối bạc khó tan trong nước, đều dễ hoà tan trong dung dịch amoniac, tạo thành ion phức $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Do vậy, người ta áp dụng tính chất này để tách Ag^+ và Hg_2^{2+} ra khỏi nhau.

1.2. Các phản ứng riêng và đặc trưng của các cation nhóm I

1.2.1. Ion Ag^+

1.2.1.1. Tác dụng với axit clohiđric và các dung dịch muối clorua

Axit clohiđric và các dung dịch muối clorua tạo được với dung dịch muối tan của bạc, tạo thành kết tủa bạc clorua (AgCl) trắng, vón cục:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa AgCl không tan trong axit nitric, nhưng tan trong axit clohiđric đặc, trong các dung dịch natri clorua, kali clorua đặc do tạo thành các anion phức tan:

$$AgCl\downarrow + 2Cl^- \rightarrow [AgCl_3]^{2-}$$

$$AgCl\downarrow + 4Cl^- \rightarrow [AgCl_4]^{3-}$$

Những anion phức này không bền, khi pha loãng chúng bị phá hủy và kết tủa bạc clorua lại xuất hiện.

Kết tủa bạc clorua dễ tan trong các dung dịch amoniac, kali xianua, natri thiosunfat... tạo thành các phức tan:

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$AgCl\downarrow + 2KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KCl$$

1.2.1.2. Tác dụng với dung dịch muối bromua và muối iotua

Các ion Br^- hoặc I^- tạo được với ion Ag^+ các kết tủa bạc bromua (AgBr) màu vàng nhạt và bạc iotua (AgI) màu vàng:

$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow_{\text{vàng nhạt}}$$

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow_{\text{vàng}}$$

AgBr tan được trong các dung dịch kali xianua (KCN) và natri thiosunfat ($Na_2S_2O_3$), nhưng không tan trong dung dịch NH_3.

1.2.1.3. Tác dụng với dung dịch kiềm

Các dung dịch kiềm (NaOH, KOH, . .) tác dụng được với dung dịch muối bạc, ban đầu tạo thành bạc (I) hiđroxit (AgOH) sau đó bị phân huỷ thành bạc (I) oxit (Ag_2O) màu nâu:

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O\downarrow_{nâu} + H_2O$$

Kết tủa bạc (I) oxit (Ag_2O) không tan trong kiềm dư, nhưng tan trong dung dịch axit nitric HNO_3.

1.2.1.4. Tác dụng với dung dịch amoniac

Khi nhỏ từ từ dụng dịch amoniac vào dung dịch muối bạc không quá loãng, ta được bạc (I) oxit (Ag_2O) kết tủa màu nâu, kết tủa Ag_2O dễ tan ngay trong thuốc thử dư:

$$2Ag^+ + 2NH_3 + H_2O \rightarrow Ag_2O\downarrow_{nâu} + 2NH_4^+$$

$$Ag_2O\downarrow + 2NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

1.2.1.5. Tác dụng với hiđro sunfua hoặc dung dịch muối sunfua

Cho hiđro sunfua hoặc dung dịch muối sunfua vào dung dịch muối bạc ta sẽ được kết tủa bạc sunfua (Ag_2S) màu đen:

$$2Ag^+ + H_2S \rightarrow Ag_2S\downarrow_{đen} + 2H^+$$

$$2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S\downarrow_{đen}$$

Kết tủa Ag_2S không tan trong dung dịch HCl và dung dịch NH_3 loãng, tan được trong dung dịch HNO_3 2M và trong dung dịch KCN 1M nóng:

$$3Ag_2S\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 6AgNO_3 + 3S\downarrow_{vàng} + 2NO + 4H_2O$$

$$Ag_2S\downarrow + 4CN^- \rightarrow 2[Ag(CN)_2]^- + S^{2-}$$

1.2.1.6. Tác dụng với dung dịch muối cromat

Dung dịch muối cromat tạo được với dung dịch muối bạc kết tủa màu đỏ nâu Ag_2CrO_4:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow_{đỏ\ nâu}$$

1.2.2. Ion Hg_2^{2+}

1.2.2.1. Tác dụng với axit clohiđric và các muối clorua tan

Axit clohiđric và các dung dịch muối clorua tạo được với ion Hg_2^{2+} một kết tủa màu trắng Hg_2Cl_2 (calomen). Kết tủa này không tan trong thuốc thử dư, nhưng tan trong axit nitric loãng:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow_{\text{trắng dải lụa}}$$

$$3Hg_2Cl_2\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 30 microgam.

Cho calomen tác dụng với dung dịch NH_3, ta sẽ được kết tủa trắng thuỷ ngân aminoclorua NH_2HgCl (hay mercuro aminoclorua) lẫn với thủy ngân kim loại dưới dạng hạt rất nhỏ màu đen. Do đó, ta thấy toàn bộ khối kết tủa hoá xám đen khi nhỏ dung dịch NH_3 vào calomen:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O \rightarrow NH_2Hg_2ONO_3\downarrow_{\text{trắng}} + 3NH_4NO_3 + 2Hg\downarrow_{\text{đen}}$$

1.2.2.6. Tác dụng với dung dịch muối cromat

Dung dịch muối cromat làm kết tủa với dung dịch Hg_2^{2+} thành thuỷ ngân(I) cromat màu đỏ. Kết tủa Hg_2CrO_4 khó hoà tan trong axit nitric:

$$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Hg_2CrO_4\downarrow_{\text{đỏ}}$$

1.2.2.7. Tác dụng với dung dịch muối thiếc (II)

Dung dịch Sn^{2+} khử được ion Hg_2^{2+} đến thuỷ ngân kim loại. Nhỏ vài giọt dung dịch Sn^{2+} vào dung dịch Hg_2^{2+} sẽ có kết tủa đen thuỷ ngân xuất hiện:

$$Hg_2^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg\downarrow_{\text{đen}} + Sn^{4+}$$

Có thể tiến hành phản ứng này theo phương pháp phân tích giọt: Nhỏ lần lượt lên miếng giấy lọc một giọt dung dịch nghiên cứu rồi một giọt dung dịch Sn^{2+}. Nếu trong dung dịch nghiên cứu có Hg_2^{2+} thì trên giấy lọc sẽ xuất hiện vệt màu đen.

1.2.3. Ion Pb^{2+}

1.2.3.1. Tác dụng với axit clohiđric và các dung dịch muối clorua

Axit clohiđric và các dung dịch muối clorua tạo được với Pb^{2+} kết tủa chì clorua ($PbCl_2$) trắng, ít tan trong nước lạnh (7,54 g/l ở 25^0C) nhưng tan nhiều trong nước nóng (35,9 g/l ở 100^0C):

$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

Sau khi làm kết tủa, nếu ta đun nóng dung dịch thì kết tủa tan hết, làm lạnh lại dung dịch, thì $PbCl_2$ sẽ kết tủa lại dưới dạng hình kim, dễ nhận biết.

Kết tủa $PbCl_2$ tan trong axit clohiđric, trong các dung dịch natri clorua, kali clorua đặc do tạo thành các anion phức bền $[PbCl_4]^{2-}$:

$$PbCl_2\downarrow + 2Cl^- \rightarrow [PbCl_4]^{2-}$$

Khi pha loãng dung dịch phức này thì kết tủa $PbCl_2$ lại tách ra. Phản ứng trên khá đặc trưng nhưng không nhạy lắm. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 10 microgam.

$PbCl_2$ khó kết tủa trong môi trường có nhiều axit nitric.

1.2.3.2. Tác dụng với dung dịch muối iotua

Dung dịch muối iotua tạo được với dung dịch Pb^{2+} kết tủa chì iotua (PbI_2) màu vàng:

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow_{\text{vàng}}$$

Kết tủa PbI_2 tan trong lượng dư thuốc thử do tạo phức:

$$PbI_2\downarrow + 2I^- \rightarrow [PbI_4]^{2-}$$

Kết tủa PbI_2 tan nhiều trong nước sôi và dễ tan trong dung dịch axit axetic nóng. Nếu để PbI_2 kết tinh lại từ dung dịch axit axetic nóng, sẽ thu được những tinh thể đặc trưng có màu vàng óng rất dễ nhận biết được. Tuy thế, phản ứng này không nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 300 microgam.

1.2.3.3. Tác dụng với dung dịch kiềm

Các dung dịch kiềm (NaOH, KOH, ...) tác dụng được với dung dịch muối chì, ban đầu tạo thành kết tủa vô định hình $Pb(OH)_2$, sau đó kết tủa tan trong thuốc thử dư:

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

$$Pb(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow PbO_2^{2-} + 2H_2O$$

1.2.3.4. Tác dụng với dung dịch amoniac

Dung dịch amoniac tác dụng với dung dịch muối chì tạo thành kết tủa $Pb(OH)_2$ không tan trong thuốc thử dư:

$$Pb^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}} + 2NH_4^+$$

1.2.3.5. Tác dụng với hiđro sunfua hoặc dung dịch muối sunfua

Cho hiđro sunfua hoặc dung dịch muối sunfua vào dung dịch muối chì, ta sẽ được kết tủa chì sunfua (PbS) màu đen:

$$Pb^{2+} + H_2S \rightarrow PbS\downarrow_{\text{đen}} + 2H^+$$

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow_{\text{đen}}$$

PbS có độ tan bé ($T_{PbS} = 10^{-13}$), nên khi cho dung dịch muối sunfua tác dụng với dung dịch muối chì trong môi trường kiềm (lúc này Pb^{2+} tồn tại dưới dạng PbO_2^{2-}), ta vẫn được kết tủa PbS màu đen:

$$PbO_2^{2-} + 2H_2O + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow_{\text{đen}} + 4OH^-$$

Phản ứng này được dùng để tìm Pb^{2+} khi có lẫn Ba^{2+}. Để phân biệt $BaCrO_4$ và $PbCrO_4$ ta lấy kết tủa muối cromat cho tác dụng với kiềm đun nóng (chỉ có chì cromat tan còn bari cromat không tan) rồi lấy nước lọc cho tác dụng với dung dịch muối sunfua, nếu có ion Pb^{2+} thì sẽ có kết tủa màu đen PbS.

1.2.3.6. Tác dụng với dung dịch muối cromat

Dung dịch muối cromat tạo được với dung dịch muối chì kết tủa màu vàng $PbCrO_4$ ít tan:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow_{\text{vàng}}$$

Dung dịch muối bicromat cũng tạo được với dung dịch muối chì kết tủa màu vàng $PbCrO_4$ ít tan:

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4\downarrow_{\text{vàng}} + 2H^+$$

$PbCrO_4$ không tan trong axit axetic 2M, nhưng tan trong axit nitric 3M, dễ tan trong kiềm khi đun nóng (khác với ion Ba^{2+}):

$$2PbCrO_4\downarrow + 2H^+ \rightarrow 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Phản ứng tìm Pb^{2+} bằng ion cromat không nhạy lắm. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 20 microgam. Các ion Ba^{2+}, Sr^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+ cũng kết tủa với ion cromat, nên gây trở ngại cho việc tìm Pb^{2+} bằng phản ứng này.

1.2.3.7. Tác dụng với dung dịch axit sunfuric và dung dịch muối sunfat

Axit sunfuric và các dung dịch muối sunfat tạo được với dung dịch muối chì kết tủa tinh thể màu trắng:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow_{\text{trắng}}$$

$PbSO_4$ ít tan trong nước và trong các axit, nhưng tan được trong axit sunfuric đặc tạo thành muối axit:

$$PbSO_4\downarrow + H_2SO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2$$

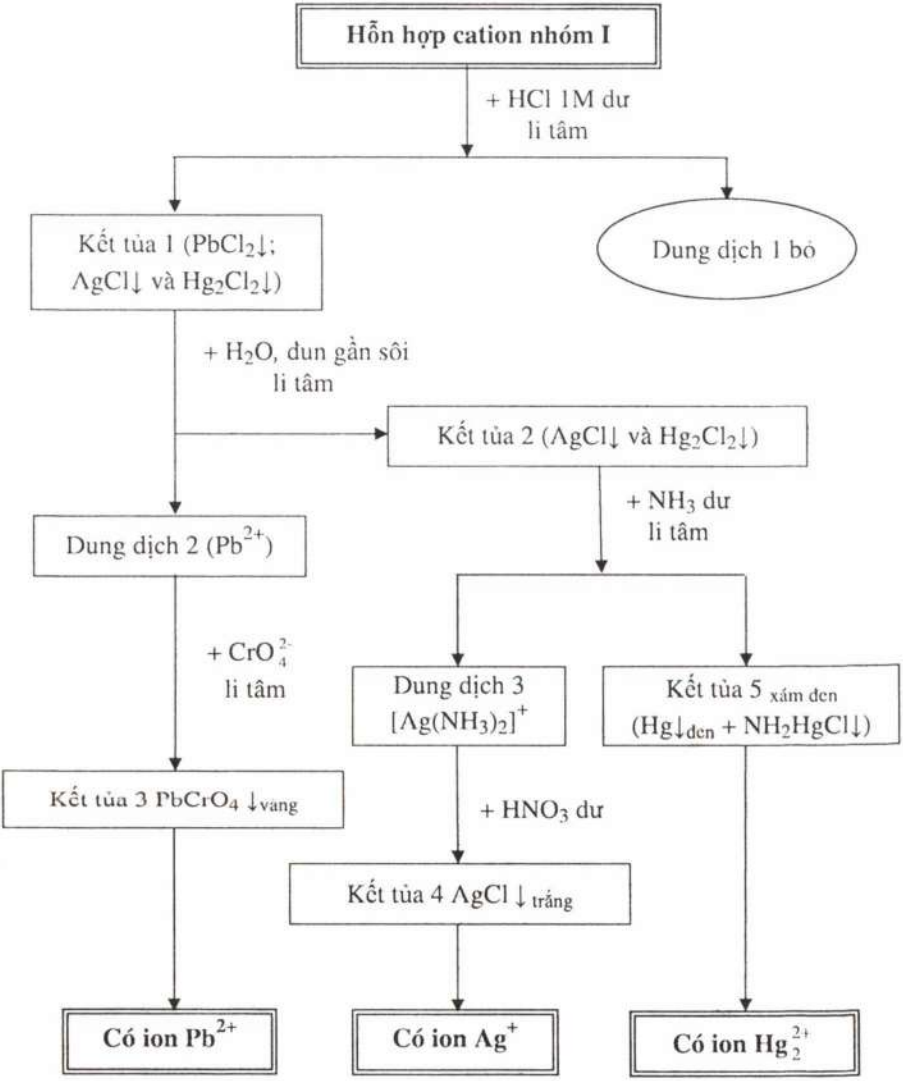
$PbSO_4$ cũng tan được trong các dung dịch muối amoni axetat hoặc amoni tactrat đặc, nóng cũng như trong dung dịch kiềm:

$$PbSO_4\downarrow + 4CH_3COONH_4 \rightarrow (NH_4)_2[Pb(CH_3COO)_4] + (NH_4)_2SO_4$$

$$PbSO_4\downarrow + 4OH^- \rightarrow PbO_2^{2-} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Tính chất này của $PbSO_4$ được lợi dụng trong phân tích để tách chì khỏi các muối sunfat của kim loại kiềm thổ.

1.3. Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation nhóm I



BÀI 2: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC CATION NHÓM II (Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+})

2.1. Đặc điểm chung của các cation nhóm II

Các cation nhóm II tạo được kết tủa với một số axit vô cơ, nhưng chỉ có axit sunfuric loãng mới tạo được với các cation nhóm II những muối sunfat khó tan, thực tế ít tan trong các axit loãng và ít bị các ion khác gây trở ngại.

Trong số các muối sunfat nhóm II thì canxi sunfat tan hơi nhiều trong nước, nhưng lại ít tan trong dung dịch ancol etylic. Vì thế ***thuốc thử của nhóm là axit sunfuric và ancol etylic***.

Vì các muối sunfat nhóm II không tan trong axit và trong kiềm, nên để tiếp tục phân tích, sau khi làm kết tủa cần phải chuyển các muối sunfat này sang dạng muối dễ hòa tan hơn (như dạng cacbonat). Các muối cacbonat nhóm II khó tan trong nước, nhưng lại dễ tan trong các axit (ngay cả axit axetic). Quá trình chuyển kết tủa MSO_4 thành MCO_3 được gọi là quá trình cacbonat hoá.

Các muối cacbonat nhóm II tách ra ở môi trường trung tính là những kết tủa tinh thể trắng, dễ có khả năng chuyển thành muối hiđrocacbonat tan:

$$MCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O \rightarrow M(HCO_3)_2$$

Thuốc thử cromat rất có giá trị trong việc tìm Ba^{2+} và Pb^{2+} cũng như trong việc tách Ba^{2+} ra khỏi Sr^{2+} vì:

$BaCrO_4$ không tan trong nước cũng như trong axit axetic, còn $SrCrO_4$ dễ tan trong axit axetic. Vì vậy, nếu axit hoá hỗn hợp các ion Ba^{2+}, Sr^{2+} và Pb^{2+} bằng axit axetic rồi cho tác dụng với dung dịch muối cromat thì sẽ chỉ có $BaCrO_4$ và $PbCrO_4$ kết tủa, còn Sr^{2+} vẫn ở lại trong dung dịch.

Các muối oxalat, photphat nhóm II khó tan cũng đều có giá trị trong phân tích hoá học.

2.2. Các phản ứng riêng và đặc trưng của các cation nhóm II

2.2.1. Ion Ba^{2+}

2.2.1.1. Tác dụng với axit sunfuric và các dung dịch muối sunfat

Axit sunfuric và các dung dịch muối sunfat tạo được với ion Ba^{2+} kết tủa $BaSO_4$ màu trắng:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow_{trắng}$$

Đây là phản ứng nhạy nhất để tìm Ba^{2+}. Lượng tìm tối thiểu 0,4 microgam, nhưng bị các ion cùng nhóm gây ảnh hưởng.

$BaSO_4$ không tan trong các dung dịch kiềm và các dung dịch axit loãng, nhưng tan tốt trong axit sunfuric đặc tạo thành muối hidrosunfat.

Muốn hoà tan $BaSO_4$, trước hết người ta phải chuyển nó thành $BaCO_3$ (cacbonat hoá) rồi mới dùng axit loãng để hoà tan (đối với $SrSO_4$ và $CaSO_4$ cũng tương tự).

Quá trình cacbonat hoá các muối sunfat nhóm II thường được thực hiện bằng các cách sau:

Sau khi rửa sạch các kết tủa sunfat bằng nước, thêm vào 2 - 3 mL dung dịch muối cacbonat bão hoà rồi đun nóng, vừa đun vừa khuấy đều trong khoảng 3 - 5 phút. Đem li tâm, gạn bỏ nước lọc, tiếp tục thêm vào 2 - 3 mL dung dịch muối cacbonat bão hoà vào kết tủa rồi lại đun nóng, khuấy đều như trên. Lặp lại động tác này nhiều lần cho đến khi không còn phát hiện thấy có ion SO_4^{2-} trong nước lọc chứng tỏ toàn bộ muối sunfat đã chuyển thành muối cacbonat.

Hoặc trộn kết tủa muối sunfat với một lượng muối cacbonat gấp 5 lần rồi đem nung chảy trong lò điện tới khi không còn thấy có những hạt riêng rẽ trong hỗn hợp. Để nguội, nghiền bã với nước cất nguội rồi lọc bỏ nước. Rửa kết tủa vài lần bằng dung dịch muối cacbonat cho đến hết ion SO_4^{2-}.

Có thể giải thích quá trình cacbonat hoá như sau: Trong hỗn hợp có kết tủa muối sunfat và muối cacbonat xảy ra cân bằng:

$$MSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightleftarrows MCO_3\downarrow + SO_4^{2-}$$

Vì muối cacbonat dùng dư (hoặc dung dịch bão hoà) nên cân bằng chuyển dịch sang phải và sau mỗi lần gạn bỏ nước lọc ta đã loại dần ion SO_4^{2-} đi.

Ta có thể tính được nồng độ ion CO_3^{2-} cần thiết để có thể hoàn thành việc chuyển kết tủa MSO_4 thành MCO_3. Ví dụ với $BaSO_4$ và để đơn giản ta coi hoạt độ của mỗi ion bằng nồng độ của chúng, mặc dù ở đây ta dùng các dung dịch khá đậm đặc:

Trong dung dịch bão hoà của $BaSO_4$ nồng độ Ba^{2+} là:

$$\left[Ba^{2+}\right] = \frac{T_{BaSO_4}}{\left[SO_4^{2-}\right]}$$

Để có thể tạo được kết tủa $BaCO_3$ cần có điều kiện: $[Ba^{2+}].[CO_3^{2-}] \geq T_{BaCO_3}$.

Từ đó ta thấy muốn có kết tủa $BaCO_3$ thì:

$$\frac{T_{BaSO_4}}{\left[SO_4^{2-}\right]}.\left[CO_3^{2-}\right] \geq T_{BaCO_3} \text{ tức là } \frac{\left[CO_3^{2-}\right]}{\left[SO_4^{2-}\right]} \geq \frac{T_{BaCO_3}}{T_{BaSO_4}} = \frac{8,9.10^{-9}}{1,1.10^{-10}} \approx 80$$

Như vậy, để chuyển được kết tủa $BaSO_4$ thành $BaCO_3$ phải dùng một nồng độ ion CO_3^{2-} lớn gấp 80 lần nồng độ ion SO_4^{2-}, một điều kiện rất dễ thoả mãn (vì nồng độ ion SO_4^{2-} trong dung dịch rất bé $\left[SO_4^{2-}\right] = \sqrt{T_{BaSO_4}} \approx 8.10^{-4}$ ion gam/ lít).

2.2.1.2. Tác dụng với dung dịch muối cacbonat

Các dung dịch muối cacbonat tạo được với ion Ba^{2+} kết tủa trắng, vô định hình $BaCO_3$. Khi đun nóng, kết tủa sẽ chuyển thành dạng tinh thể:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa $BaCO_3$ tan trong các axit vô cơ (trừ axit sunfuric và axit axetic).

2.2.1.3. Tác dụng với dung dịch muối cromat

Dung dịch muối cromat tạo với ion Ba^{2+} kết tủa $BaCrO_4$ màu vàng chuyển được thành dạng tinh thể khi đun nóng:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow_{\text{vàng}}$$

Dùng thuốc thử là dung dịch muối bicromat ta vẫn được $BaCrO_4$ vì $BaCrO_4$ khó tan hơn $BaCr_2O_7$. Trong dung dịch $Cr_2O_7^{2-}$ luôn tồn tại CrO_4^{2-} do phản ứng thuỷ phân:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow_{\text{vàng}} + 2H^+$$

Kết tủa $BaCrO_4$ không tan trong kiềm (khác với $PbCrO_4$), không tan trong axit axetic (khác với $SrCrO_4$), nhưng tan trong các dung dịch axit mạnh như HCl, HNO_3.

Phản ứng giữa Ba^{2+} với $Cr_2O_7^{2-}$ làm tăng độ axit của môi trường, nên khó thực hiện được hoàn toàn nếu trong dung dịch không có chất đệm (thường dùng đệm axetat).

2.2.1.4. Tác dụng với dung dịch muối oxalat

Dung dịch muối oxalat tạo được với ion Ba^{2+} kết tủa tinh thể màu trắng BaC_2O_4 ít tan trong nước (0,08 gam/lít), dễ tan trong axit mạnh như HCl, HNO_3 và cả trong CH_3COOH sôi (khác với CaC_2O_4).

2.2.2. Ion Sr^{2+}

2.2.2.1. Tác dụng với axit sunfuric và các dung dịch muối sunfat

Axit sunfuric và các dung dịch muối sunfat tạo được với ion Sr^{2+} thành kết tủa $SrSO_4$ màu trắng, thường kết tủa chỉ xuất hiện sau khi đun nóng và để nguội dung dịch:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4\downarrow_{\text{trắng}}$$

2.2.2.2. Tác dụng với dung dịch muối cacbonat

Các dung dịch muối cacbonat tạo được với ion Sr^{2+} kết tủa $SrCO_3$ màu trắng, $SrCO_3$ chuyển được thành dạng tinh thể khi đun nóng:

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow SrCO_3\downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa $SrCO_3$ tan trong các axit vô cơ và axit axetic (trừ axit sunfuric).

2.2.2.3. Tác dụng với dung dịch muối cromat

Với nồng độ lớn và ở môi trường kiềm yếu, ion Sr^{2+} tác dụng với dung dịch muối cromat tạo kết tủa $SrCrO_4$ màu vàng:

$$Sr^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow SrCrO_4\downarrow_{\text{vàng}}$$

Kết tủa $SrCrO_4$ tan ngay trong axit axetic (khác với $BaCrO_4$). Điều này được lợi dụng để tách Ba^{2+} và Sr^{2+} ra khỏi nhau.

2.2.2.4. Tác dụng với dung dịch muối oxalat

Dung dịch muối oxalat tạo được với ion Sr^{2+} kết tủa tinh thể màu trắng SrC_2O_4, dễ tan trong axit mạnh như HCl, HNO_3 và cả trong CH_3COOH nóng (khác với CaC_2O_4).

2.2.3. Ion Ca^{2+}

2.2.3.1. Tác dụng với axit sunfuric và các dung dịch muối sunfat

Ở nồng độ khá cao, ion Ca^{2+} tác dụng với axit sunfuric và các dung dịch muối sunfat, tạo thành kết tủa tinh thể $CaSO_4$ màu trắng có hình kim rất đặc trưng và có công thức là $CaSO_4.2H_2O$:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4\downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa $CaSO_4$ tương đối khó tan trong nước (1,9 gam/lít ở 20^0C), $CaSO_4$ dễ tan trong các axit hơn $BaSO_4$ và $SrSO_4$.

Để làm kết tủa hoàn toàn ion Ca^{2+}, sau khi đã cho axit sunfuric loãng vào dung dịch chứa ion Ca^{2+}, người ta thường thêm ancol etylic (cồn 95^0) vào

đến khi có thể tích gấp đôi và khuấy đều. Trong điều kiện này, sẽ xuất hiện kết tủa vì khi đó phản ứng trên khá nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 0,1 microgam.

2.2.3.2. Tác dụng với dung dịch amoni sunfat

Dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ tạo được với muối Ca^{2+} kết tủa $CaSO_4$, kết tủa $CaSO_4$ tan trong $(NH_4)_2SO_4$ dư:

$$Ca^{2+} + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CaSO_4\downarrow_{\text{trắng}} + 2NH_4^+$$

$$CaSO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

Trong những điều kiện này, Ba^{2+} và Sr^{2+} đều kết tủa muối sunfat MSO_4 (kể cả khi nguội và sau khi đun nóng).

2.2.3.3. Tác dụng với dung dịch muối cacbonat

Các dung dịch muối cacbonat tạo được với ion Ca^{2+} kết tủa vô định hình $CaCO_3$ màu trắng, $CaCO_3$ chuyển được thành dạng tinh thể khi đun nóng:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow_{\text{trắng}}$$

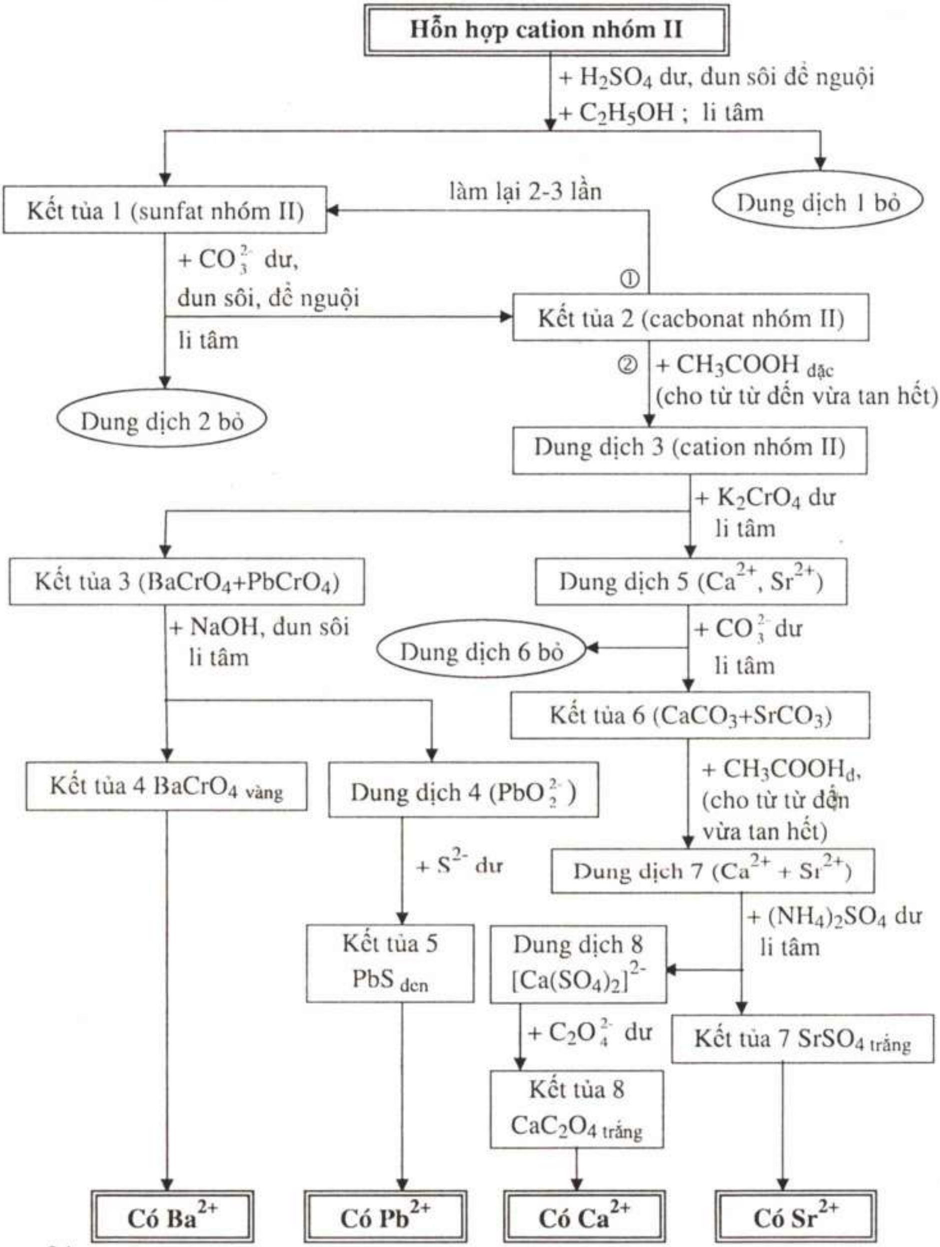
2.2.3.4. Tác dụng với dung dịch muối cromat

Dung dịch muối cromat không làm kết tủa được ion Ca^{2+} vì $CaCrO_4$ tan nhiều trong nước.

2.2.3.5. Tác dụng với dung dịch muối oxalat

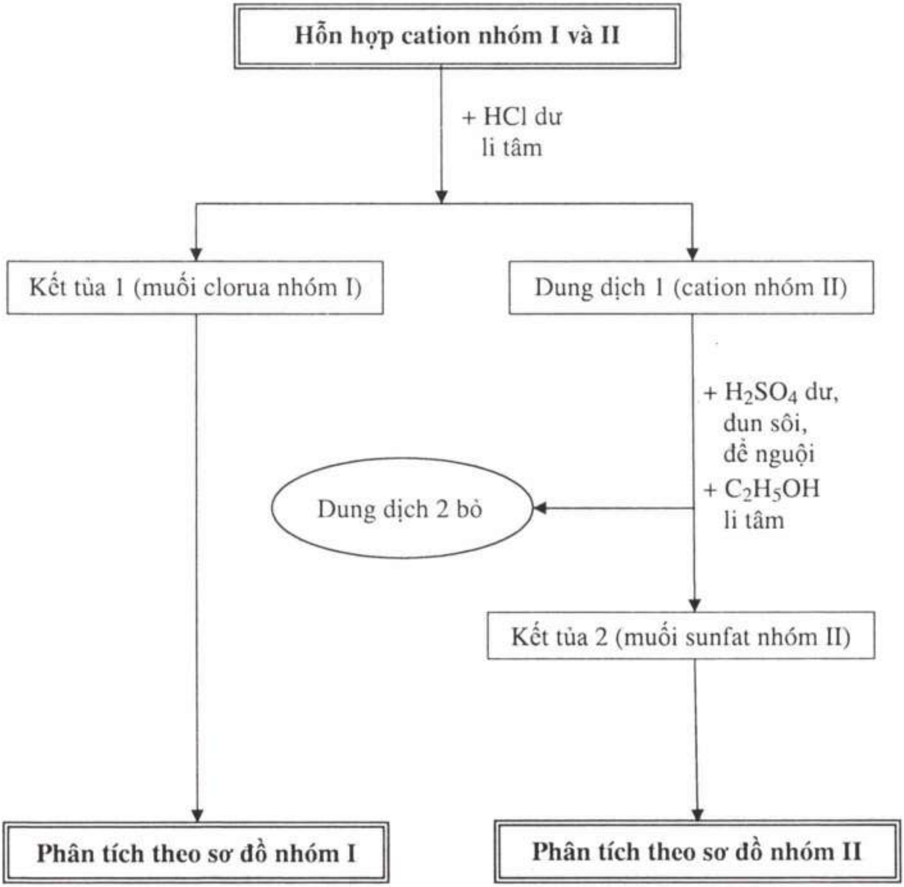
Dung dịch muối oxalat tạo được với ion Ca^{2+} kết tủa tinh thể màu trắng $CaC_2O_4.H_2O$, dễ tan trong axit mạnh như HCl, HNO_3 và không tan trong CH_3COOH loãng, nóng. Phản ứng khá nhạy, lượng nhỏ nhất tìm thấy 1 microgam.

2.3. Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation nhóm II



BÀI 3: PHÂN TÍCH HỖN HỢP CATION NHÓM I VÀ II

Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation nhóm I và II



BÀI 4: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC CATION NHÓM III (Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+})

4.1. Đặc điểm chung của các cation nhóm III

Các cation nhóm III gồm có các ion Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+} (trong một số trường hợp còn có thể có cả Pb^{2+} và Sb^{3+}).

Đặc tính chung của cation nhóm III là chúng đều có khả năng tạo thành các muối tan trong kiềm dư, ví dụ:

$$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

Do các hiđroxit nhóm này đều dễ tan trong kiềm dư nên ***kiềm dư là thuốc thử điển hình của các ion nhóm này***. Từ đặc điểm trên người ta thường gọi nhóm ion này là nhóm ion có hiđroxit lưỡng tính.

Tuy vậy, tính chất axit và bazơ của các muối tan thuộc nhóm này có khác nhau, nên ta có thể dựa vào đó để cô lập và tìm ra từng ion một:

Chiều tăng của tính axit →

CrO_2^- ; AlO_2^- ; ZnO_2^{2-} ; SnO_2^{2-}

← Chiều tăng của tính bazơ

Chẳng hạn, khi đun nóng các dung dịch muối Al^{3+} và Zn^{2+} trong kiềm dư với muối amoni ta thấy nhôm hiđroxit $Al(OH)_3$ sẽ kết tủa, còn ion kẽm vẫn ở lại trong dung dịch.

Một đặc tính nữa của nhóm này là hầu hết các muối của chúng đều bị thuỷ phân, trong đó các muối thiếc bị thuỷ phân mạnh nhất (gần như hoàn toàn), vì thế chỉ trong môi trường axit mới có thể có các ion nhóm này ở dạng các cation (đặc biệt các cation thiếc chỉ tồn tại ở môi trường axit mạnh).

4.2. Các phản ứng riêng và đặc trưng của các cation nhóm III

4.2.1. Ion Al^{3+}

4.2.1.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Khi nhỏ từ từ (thật cẩn thận) dung dịch kiềm loãng vào dung dịch muối Al^{3+}, ta sẽ được một kết tủa keo trắng của nhôm hiđroxit (và có thể cả muối bazơ):

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow_{\text{keo trắng}}$$

Cả nhôm hiđroxit $Al(OH)_3$ và cả các muối bazơ của nhôm đều tan khá dễ trong dung dịch kiềm dư cũng như trong dung dịch axit:

$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

$$Al(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

Ion aluminat (AlO_2^-) chỉ bền trong môi trường kiềm ($pH \approx 11$). Ở môi trường kiềm yếu hơn nó bị thuỷ phân:

$$AlO_2^- + 2H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3\downarrow_{\text{keo trắng}} + OH^-$$

Khi thêm những chất có tác dụng làm giảm pH của dung dịch, cân bằng trên sẽ có thể chuyển dịch hoàn toàn về phía tạo ra nhôm hiđroxit. Để kết tủa lại nhôm hiđroxit từ dung dịch aluminat, người ta có thể dùng axit sunfuric loãng để trung hoà kiềm dư với chỉ thị là metyl đỏ (màu từ vàng đến đỏ). Quá trình này cũng có thể được thực hiện với muối amoni: đun sôi lâu dung dịch aluminat với muối amoni, cân bằng cũng sẽ chuyển về phía tạo ra nhôm hiđroxit do phản ứng:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3\uparrow + H_2O$$

4.2.1.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Dung dịch amoniac làm kết tủa được Al^{3+} dưới dạng nhôm hiđroxit $Al(OH)_3$ màu trắng keo, tan một phần nhỏ trong thuốc thử dư nhiều:

$$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow_{\text{keo trắng}} + 3NH_4^+$$

$$Al(OH)_3\downarrow + NH_3 \rightarrow AlO_2^- + NH_4^+ + H_2O$$

Tuy nhôm hiđroxit dễ chuyển thành dung dịch ở $pH = 11$, nhưng vẫn ít tan trong dung dịch amoniac 0,1M (có $pH = 11{,}2$), vì phản ứng kết tủa nhôm hiđroxit bằng amoniac sinh ra NH_4^+ sẽ làm giảm pH của môi trường.

4.2.1.3. Tác dụng với dung dịch muối cacbonat

Các dung dịch muối cacbonat tạo được với Al^{3+} kết tủa hiđroxit (chứ không phải kết tủa cacbonat hoặc cacbonat bazơ):

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow_{\text{keo trắng}} + 3CO_2\uparrow$$

Có hiện tượng này là do nhôm hiđroxit $Al(OH)_3$ có độ tan rất bé và CO_3^{2-} trong dung dịch tạo được môi trường kiềm.

4.2.1.4. Tác dụng với dung dịch muối sunfua

Dung dịch muối sunfua tạo với Al^{3+} kết tủa nhôm hiđroxit $Al(OH)_3$:

$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow_{\text{keo trắng}} + 3H_2S$$

(nhôm sunfua Al_2S_3 chỉ có thể điều chế được bằng phương pháp khô).

4.2.2. Ion Cr^{3+}

4.2.2.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Nhỏ cẩn thận dung dịch kiềm loãng vào dung dịch muối Cr^{3+}, ta được một kết tủa xanh lục gồm hỗn hợp muối bazơ và crôm hiđroxit. Kết tủa tan trong axit và cũng tan trong kiềm dư:

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow_{\text{xanh lục}}$$

$$Cr(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3H_2O$$

$$Cr(OH)_3\downarrow + OH^- \rightarrow CrO_2^- + 2H_2O$$

Các cromit của kim loại kiềm dễ tan, còn cromit của các kim loại khác như kẽm, mangan, magiê, sắt... đều khó tan; vì thế khi có lẫn các ion kim loại này, crôm có thể không ở lại trong dung dịch nhóm III. Các cromit dễ bị phân huỷ khi đun nóng trong kiềm.

4.2.2.2. Tác dụng của dung dịch amoniac

Dung dịch amoniac tác dụng được với các muối Cr^{3+} cho kết tủa hiđroxit keo, màu lục xám:

$$Cr^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow_{\text{xanh lục}} + 3NH_4^+$$

Kết tủa $Cr(OH)_3$ tan một phần nhỏ trong thuốc thử dư; khi có lẫn muối amoni clorua tạo thành một muối kép màu tím:

$$Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_3 + 3NH_4Cl \rightarrow CrCl_3.6NH_3 + 3H_2O$$

4.2.2.3. Tác dụng với dung dịch muối cacbonat

Các dung dịch muối cacbonat tác dụng được với các dung dịch muối Cr^{3+} cho kết tủa $Cr(OH)_3$ (giống như với Al^{3+}):

$$2Cr^{3+} + 3H_2O + 3CO_3^{2-} \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow_{\text{xanh lục}} + 3CO_2$$

4.2.2.4. Tác dụng với natri axetat

Muối natri axetat không làm kết tủa được ion Cr^{3+}, nhưng khi đun sôi với Cr^{3+} nó tạo được một phức bền có thành phần khá phức tạp $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO$. Khi có lẫn Al^{3+} và Fe^{3+}, thì Cr^{3+} sẽ bị kéo một phần vào kết tủa oxiaxetat của các muối trên.

4.2.2.5. Tác dụng với dung dịch kiềm khi có hidro peoxit

Hỗn hợp này oxi hoá được Cr^{3+} thành Cr^{6+}:

$$2Cr^{3+} + 10OH^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

Khi thực hiện phản ứng này để tìm Cr^{3+}, cần chú ý là nếu có lẫn các ion Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, ... thì nên đổ dung dịch nghiên cứu (có chứa Cr^{3+}) vào hỗn hợp OH^- + H_2O_2 đã pha sẵn (chứ không làm ngược lại), rồi đun nóng rất cẩn thận. Nếu trong dung dịch có Cr^{3+}, ta thấy dung dịch chuyển từ màu lục hoặc tím sang màu vàng.

Phản ứng oxi hoá Cr^{3+} đến Cr^{6+} có thể được thực hiện với nước clo, nước brom, PbO_2 trong môi trường kiềm, $K_2S_2O_8$ với xúc tác Ag^+ hoặc $NaBiO_3$ trong môi trường axit.

4.2.3. Ion Zn^{2+}

4.2.3.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Khi nhỏ từ từ dung dịch kiềm loãng vào dung dịch muối Zn^{2+}, ta sẽ được một kết tủa màu trắng $Zn(OH)_2$:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa $Zn(OH)_2$ tan được trong dung dịch kiềm dư cũng như trong dung dịch axit:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$$

Ion ZnO_2^{2-} bị thuỷ phân khá mạnh:

$$ZnO_2^{2-} + H_2O \rightleftarrows HZnO_2^- + OH^-$$

(pH của dung dịch ZnO_2^{2-} bằng 11,57)

Khác với các muối nhôm và thiếc, muối kẽm trong môi trường kiềm không cho lại kết tủa khi đun nóng với muối NH_4^+, mà vẫn ở lại trong dung dịch do chuyển thành phức tan:

$$ZnO_2^{2-} + 4NH_4^+ \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O$$

4.2.3.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Nhỏ cẩn thận dung dịch amoniac vào dung dịch muối Zn^{2+} ta được kết tủa keo màu trắng, dễ tan trong thuốc thử dư, nhất là khi có lẫn NH_4^+:

$$Zn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow_{\text{keo trắng}} + 2NH_4^+$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_3 + 2NH_4^+ \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O$$

4.2.3.3. Tác dụng với hiđro sunfua và dung dịch muối sunfua

Trong môi trường axit yếu, H_2S và dung dịch muối sunfua tạo với Zn^{2+} kết tủa trắng ZnS:

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa ZnS tan trong các axit vô cơ, nhưng không tan trong dung dịch NH_3.

4.2.3.4. Tác dụng với dung dịch $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$

Thuốc thử này tạo được với ion Zn^{2+} kết tủa tinh thể màu trắng:

$$Zn^{2+} + (NH_4)_2[Hg(SCN)_4] \rightarrow Zn[Hg(SCN)_4]\downarrow_{\text{trắng}} + 2NH_4^+$$

Khi có lẫn Co^{2+} hay Cu^{2+}, độ nhạy của phản ứng này tăng lên nhiều do tạo được những tinh thể hỗn tạp có màu đặc trưng: $Zn[Hg(SCN)_4].Co[Hg(SCN)_4]$ màu xanh tím hoặc $Zn[Hg(SCN)_4].Cu[Hg(SCN)_4]$ màu tím.

Lượng nhỏ nhất tìm thấy khi có lẫn Cu^{2+} là 5 microgam, khi có lẫn Co^{2+} là 0,2 microgam.

Phản ứng này được tiến hành như sau: Thêm 1 giọt dung dịch coban (II) 0,1% vào dung dịch nghiên cứu đã được axit hoá nhẹ. Nhỏ vào đó 0,5-1 mL dung dịch $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ và dùng đũa thuỷ tinh cọ nhẹ vào thành phía trong của ống nghiệm. Sự xuất hiện các kết tủa màu đặc trưng trên chứng tỏ có kẽm.

Cần chú ý không được dùng nhiều Co^{2+} và Cu^{2+} vì riêng chúng với nồng độ vừa phải cũng có kết tủa với thuốc thử này.

4.2.4. Ion Sn^{2+}

4.2.4.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Các dung dịch kiềm tạo được với dung dịch muối Sn^{2+} kết tủa màu trắng $Sn(OH)_2$:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa $Sn(OH)_2$ tan được trong dung dịch kiềm dư cũng như trong dung dịch axit:

$$Sn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow SnO_2^{2-} + 2H_2O$$

$$Sn(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Sn^{2+} + 2H_2O$$

Các dung dịch SnO_2^{2-} chỉ bền khi có kiềm dư. Nếu không có kiềm dư, thì dung dịch stanit để lâu (nhất là khi đun nóng) sẽ có cặn đen do có kết tủa thiếc (II) oxit xuất hiện:

$$SnO_2^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSnO_2^- + OH^-$$

$$HSnO_2^- \rightarrow SnO + OH^-$$

4.2.4.2. Tác dụng với dung dịch amoniac và dung dịch muối cacbonat

Cho dung dịch amoniac hoặc dung dịch muối cacbonat vào dung dịch muối Sn^{2+} ta được kết tủa keo màu trắng, không tan trong thuốc thử dư:

$$Sn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow_{\text{keo trắng}} + 2NH_4^+$$

$$Sn^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow_{\text{keo trắng}} + CO_2$$

Kết tủa $Sn(OH)_2$ sẽ không tạo ra nếu trong dung dịch có mặt axit tactric vì axit này tạo được với Sn^{2+} một phức bền.

4.2.4.3. Tác dụng với hiđro sunfua và dung dịch muối sunfua

Trong môi trường axit yếu, H_2S và dung dịch muối sunfua tạo với Sn^{2+} kết tủa màu sôcôla SnS:

$$Sn^{2+} + S^{2-} \rightarrow SnS\downarrow_{\text{màu sôcôla}}$$

Kết tủa SnS tan trong các axit HCl đặc, nóng, không tan trong dung dịch $(NH_4)_2S$, nhưng tan được trong dung dịch $(NH_4)_2S_2$:

$$SnS\downarrow + S_2^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-}$$

Kết tủa SnS tan trong dung dịch kiềm đặc và dung dịch axit:

$$SnS + 3NaOH \rightarrow Na[Sn(OH)_3] + Na_2S$$

$$SnS\downarrow + 10HNO_3 \rightarrow SnO_2 + 10NO_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$$

4.2.4.4. Tác dụng với dung dịch thuỷ ngân (II) clorua

Khi nhỏ vài giọt dung dịch muối Sn^{2+} vào dung dịch $HgCl_2$ bão hoà, ta sẽ thấy có kết tủa dải lụa trắng xuất hiện:

$$2Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow_{\text{trắng}} + 2Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Nếu có dư Sn^{2+} thì Hg^{2+} có thể bị khử đến Hg kim loại màu đen:

$$Sn^{2+} + HgCl_2 \rightarrow Hg\downarrow_{\text{đen}} + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

4.2.4.5. Tác dụng với dung dịch muối Bi (III) trong môi trường kiềm

Dung dịch Sn^{2+} trong môi trường kiềm (SnO_2^{2-}) khử được Bi^{3+} thành Bi kim loại màu đen:

$$3SnO_2^{2-} + 2Bi^{3+} + 6OH^- \rightarrow 2Bi\downarrow_{\text{đen}} + 3SnO_3^{2-} + 3H_2O$$

4.2.4.6. Tác dụng với các chất oxi hoá

Dung dịch Sn^{2+} (trong môi trường kiềm ở dạng SnO_2^{2-}) tác dụng với các chất oxi hoá (như H_2O_2) để tạo thành Sn^{4+} (trong môi trường kiềm ở dạng SnO_3^{2-}):

$$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e$$

$$2SnO_2^{2-} + 2H_2O_2 \rightarrow 2SnO_3^{2-} + 2H_2O$$

4.2.5. Ion Sn^{4+}

Ion Sn^{4+} chỉ tồn tại trong môi trường axit, trong môi trường trung tính và bazơ ion Sn^{4+} thủy phân tạo thành các muối bazơ và hiđroxit.

4.2.5.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Các dung dịch kiềm tạo được với dung dịch muối Sn^{4+} kết tủa màu trắng $Sn(OH)_4$:

$$Sn^{4+} + 4OH^- \rightarrow Sn(OH)_4\downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa $Sn(OH)_4$ tan được trong dung dịch kiềm dư cũng như trong dung dịch axit:

$$Sn(OH)_4\downarrow + 2OH^- \rightarrow SnO_3^{2-} + 3H_2O$$

$$Sn(OH)_4\downarrow + 4H^+ \rightarrow Sn^{4+} + 4H_2O$$

4.2.5.2. Tác dụng với các chất khử

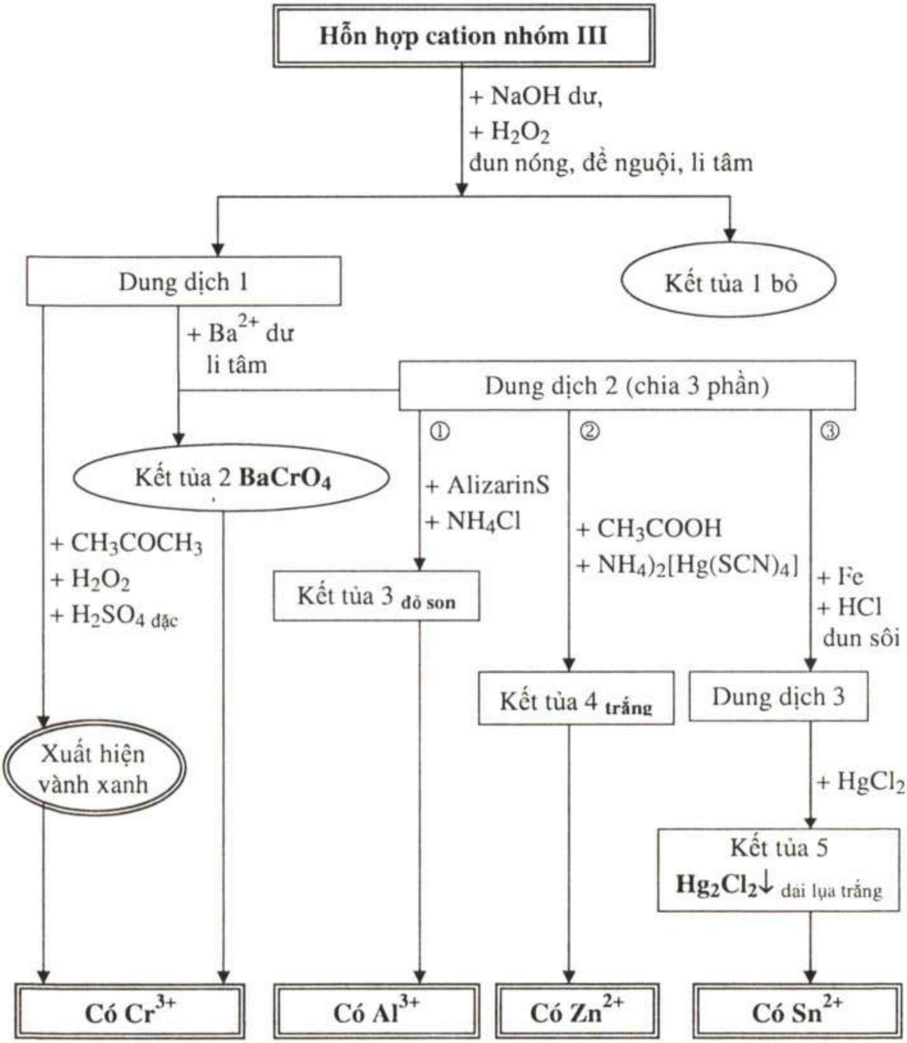
Dung dịch Sn^{4+} có thể tác dụng với các chất khử (như Fe) để tạo thành Sn^{2+}:

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$$

$$Sn^{4+} + Fe \rightarrow Sn^{2+} + Fe^{2+}$$

Khi phân tích hỗn hợp cation nhóm III hoặc ion Sn^{2+}, người ta thường oxi hoá Sn^{2+} thành Sn^{4+} bằng cách đun nóng dung dịch chứa Sn^{2+} trong dung dịch kiềm với H_2O_2. Sau đó muốn phân tích Sn^{2+} lại đun nóng dung dịch chứa Sn^{4+} trong HCl và bột Fe để khử Sn^{4+} về Sn^{2+}. Dựa vào các phản ứng riêng và đặc trưng của Sn^{2+} để nhận biết sự có mặt của Sn^{2+}.

4.3. Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation nhóm III



BÀI 5: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC CATION NHÓM IV (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+})

5.1. Đặc điểm chung của các cation nhóm IV

Các cation nhóm IV gồm có các ion Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+} (trong một số trường hợp còn có thể có cả Sb^{3+} và Sb^{5+}).

Tính chất chung của nhóm là chúng đều có khả năng tạo được kết tủa hiđroxit trong dung dịch kiềm hoặc NH_3. Những kết tủa hiđroxit không tan trong kiềm dư, do đó ***dung dịch kiềm dư là thuốc thử của nhóm này***.

5.2. Các phản ứng riêng và đặc trưng của các cation nhóm IV

5.2.1. Ion Fe^{2+}

5.2.1.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối Fe^{2+} tạo thành kết tủa trắng $Fe(OH)_2$ chỉ bền trong khí quyển hiđro. Khi để ra không khí nó bị đổi màu dần thành lục, lục sẫm rồi đến đỏ nâu do Fe^{2+} bị oxi hoá thành Fe^{3+}:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

$$4Fe(OH)_2\downarrow + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow_{\text{đỏ nâu}}$$

Khi có mặt của hiđro peoxit và dung dịch kiềm (tách nhóm III, IV), ta chỉ được $Fe(OH)_3$ dù trong dung dịch nghiên cứu ban đầu chỉ có Fe^{2+}, hoặc chỉ có Fe^{3+}, hoặc có cả Fe^{2+} và Fe^{3+} (do đó phải nhận biết Fe^{2+} và Fe^{3+} ngay từ ban đầu).

Kết tủa $Fe(OH)_2$ không tan trong kiềm dư, NH_3 dư mà chỉ tan trong các dung dịch axit.

5.2.1.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Dung dịch amoniac làm kết tủa được Fe^{2+} dưới dạng $Fe(OH)_2$ màu trắng, phản ứng này không hoàn toàn và đặc biệt khi có lẫn NH_4^+ thì Fe^{2+} không bị kết tủa, do ion NH_4^+ sinh ra sẽ thuỷ phân làm giảm pH của môi trường:

$$Fe^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}} + 2NH_4^+$$

5.2.1.3. Tác dụng với dung dịch muối amoni sunfua

Dung dịch muối $(NH_4)_2S$ tạo được với Fe^{2+} kết tủa FeS màu đen:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow_{\text{đen}}$$

Kết tủa FeS tan được trong các axit vô cơ và cả axit axetic khi có H_2O_2.

5.2.1.4. Tác dụng với dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$

Thuốc thử này tạo với Fe^{2+} kết tủa $Fe_3[Fe(CN)_6]$ màu xanh rất đặc trưng (xanh turbull):

$$3Fe^{2+} + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow_{\text{xanh turbull}} + 6K^+$$

Đây là phản ứng nhạy nhất của ion Fe^{2+}. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 0,1 microgam.

Kết tủa $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ không tan trong axit, nhưng bị dung dịch kiềm phá huỷ:

$$Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}} + 2[Fe(CN)_6]^{3-}$$

5.2.1.5. Tác dụng với dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$

Thuốc thử này tạo với Fe^{2+} kết tủa màu trắng $Fe_2[Fe(CN)_6]$ tuỳ thuộc vào nồng độ của thuốc thử. Thường ta không thu được kết tủa màu trắng mà được kết tủa màu xanh lơ do một phần Fe^{2+} đã bị oxi hoá thành Fe^{3+} (xem Fe^{3+}).

$$2Fe^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]\downarrow_{\text{trắng}} + 4K^+$$

5.2.1.6. Tác dụng với các chất oxi hoá

+ Trong môi trường kiềm, Fe^{2+} bị H_2O_2 oxi hoá:

$$2Fe^{2+} + 4OH^- + H_2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow_{\text{nâu}}$$

+ Trong môi trường axit, Fe^{2+} bị $KMnO_4$ oxi hoá:

$$5Fe^{2+} + 8H^+ + MnO_4^- \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

+ Trong môi trường axit, Fe^{2+} bị $K_2Cr_2O_7$ oxi hoá:

$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

+ Trong môi trường axit, Fe^{2+} bị Ag^{+} oxi hoá:

$$Fe^{2+} + Ag^{+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag\downarrow$$

5.2.2. Ion Fe^{3+}

5.2.2.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối Fe^{3+} tạo thành kết tủa đỏ nâu $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow_{\text{đỏ nâu}}$$

Kết tủa $Fe(OH)_3$ không tan trong kiềm dư, NH_3 dư mà chỉ tan trong các dung dịch axit.

5.2.2.2. Tác dụng với dung dịch muối cacbonat

Dung dịch muối cacbonat tạo được với Fe^{3+} kết tủa cacbonat bazơ có màu đỏ nâu:

$$2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)CO_3\downarrow_{\text{đỏ nâu}} + CO_2$$

Khi đun nóng kết tủa cacbonat bazơ bị thuỷ phân thành $Fe(OH)_3$:

$$Fe(OH)CO_3\downarrow + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow_{\text{đỏ nâu}} + CO_2$$

5.2.2.3. Tác dụng với dung dịch muối amoni sunfua

Dung dịch muối $(NH_4)_2S$ tạo được với Fe^{3+} kết tủa Fe_2S_3 màu đen:

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Fe_2S_3\downarrow_{\text{đen}}$$

Kết tủa Fe_2S_3 tan được trong các axit vô cơ, đồng thời S^{2-} khử Fe^{3+} thành Fe^{2+}:

$$Fe_2S_3\downarrow + 4H^{+} \rightarrow 2Fe^{2+} + S + 2H_2S$$

Kết tủa Fe_2S_3 để lâu trong dung dịch sẽ có lớp màu nâu đỏ phủ lên bề mặt màu đen của Fe_2S_3 do một phần Fe_2S_3 đã bị thuỷ phân thành $Fe(OH)_3$:

$$Fe_2S_3\downarrow + 6H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3\downarrow_{\text{đỏ nâu}} + 3H_2S$$

5.2.2.4. Tác dụng với dung dịch muối axetat

Dung dịch muối axetat tạo được với Fe^{3+} phức tan màu đỏ sẫm:

$$3Fe^{3+} + 8CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow$$

$$[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+_{\text{đỏ sẫm}} + 2CH_3COOH$$

Để lâu, nhất là khi pha loãng rồi đun sôi, phức chất bị thuỷ phân tạo thành các muối oxiaxetat màu đỏ nâu lắng xuống:

$$[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+ + 3H_2O \rightarrow$$

$$Fe_3(OH)_2O_3CH_3COO\downarrow + 5CH_3COOH + H^+$$

5.2.2.5. Tác dụng với dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$

Thuốc thử này tạo với Fe^{3+} kết tủa vô định hình màu xanh rất đặc trưng (xanh phổ hay xanh Prusse):

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow_{\text{xanh phổ}}$$

Các axit đặc có thể phá huỷ một phần thuốc thử, từ đó giải phóng một phần Fe^{2+}, sau đó Fe^{2+} sẽ phản ứng với thuốc thử tạo thành màu xanh. Phản ứng này rất nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 0,05 microgam. Một số các ion Cu^{2+}, Hg^{2+} gây trở ngại cho phản ứng, vì cũng tạo được với $[Fe(CN)_6]^{4-}$ những kết tủa có màu. Các anion PO_4^{3-}, F^- tạo phức bền với Fe^{3+} cũng gây trở ngại cho phản ứng này.

5.2.2.6. Tác dụng với dung dịch muối thioxianat

Các dung dịch muối thioxianat có khả năng tác dụng với Fe^{3+} thành những phức có màu đỏ máu, có thành phần thay đổi từ $[Fe(SCN)]^{2+}$ đến $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Phản ứng này khá nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 0,25 microgam. Nếu dùng dung môi hữu cơ để chiết thì độ nhạy còn cao hơn nữa.

Các ion có khả năng tạo phức với Fe^{3+} như F^-, PO_4^{3-},... đều cản trở phản ứng này.

5.2.3. Ion Mg^{2+}

5.2.3.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối Mg^{2+} tạo thành kết tủa xốp trắng $Mg(OH)_2$:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa $Mg(OH)_2$ không tan trong kiềm dư, nhưng tan được trong các dung dịch axit và cả trong dung dịch muối amoni đặc:

$$Mg(OH)_2\downarrow \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$2OH^- + 2NH_4^+ \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O$$

Điều này có thể chứng minh được bằng tính toán theo lí thuyết.

5.2.3.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Với nồng độ Mg^{2+} đủ cao, dung dịch amoniac làm kết tủa được $Mg(OH)_2$, nhưng quá trình kết tủa không hoàn toàn do ion NH_4^+ sinh ra sẽ thuỷ phân làm giảm pH của môi trường:

$$Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}} + 2NH_4^+$$

5.2.3.3. Tác dụng với dung dịch muối cacbonat

Dung dịch muối cacbonat tạo được với Mg^{2+} kết tủa trắng vô định hình, có thành phần thay đổi tuỳ theo nhiệt độ làm kết tủa và nồng độ của các chất tham gia phản ứng. Ví dụ:

$$4Mg^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2.3MgCO_3\downarrow_{\text{trắng}}$$

5.2.3.4. Tác dụng với dung dịch muối hiđrophotphat

Dung dịch muối hiđrophophat trong môi trường có ($NH_3 + NH_4^+$) làm kết tủa được ion Mg^{2+} dưới dạng kết tủa trắng $MgNH_4PO_4$ hình kim:

$$Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow_{\text{trắng}}$$

Phản ứng này không nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 30 μg, tuy nhiên nó vẫn được sử dụng để nhận ra ion Mg^{2+}.

5.2.4. Ion Mn^{2+}

5.2.4.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối Mn^{2+} thành kết tủa $Mn(OH)_2$ màu trắng (hồng nhạt):

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

Kết tủa $Mn(OH)_2$ không tan trong kiềm dư, nhưng tan được trong các dung dịch axit loãng và cả trong dung dịch muối amoni.

Kết tủa $Mn(OH)_2$ dễ bị oxi hoá trong không khí thành hỗn hợp $Mn(OH)_3$, H_2MnO_3 và $MnMnO_3$ làm kết tủa trở thành màu gạch:

$$4Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Mn(OH)_3$$

$$4Mn(OH)_3 + O_2 \rightarrow 4H_2MnO_3 + 2H_2O$$

$$Mn(OH)_2 + H_2MnO_3 \rightarrow MnMnO_3 + 2H_2O$$

Kết tủa $Mn(OH)_3$ tan được trong axit oxalic hay axit photphoric tạo thành phức tan màu hồng thịt:

$$Mn(OH)_3 + 2H_2C_2O_4 \rightarrow [HMn(C_2O_4)_2]_{\text{hồng thịt}} + 3H_2O$$

5.2.4.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Với nồng độ Mn^{2+} đủ lớn, dung dịch amoniac làm kết tủa được $Mn(OH)_2$, nhưng quá trình kết tủa không hoàn toàn do ion NH_4^+ sinh ra sẽ thuỷ phân làm giảm pH của môi trường:

$$Mn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}} + 2NH_4^+$$

Nếu dung dịch có dư ion NH_4^+ ta sẽ không thấy kết tủa tách ra, nhưng để lâu thì dung dịch sẽ hoá đục do có kết tủa $Mn(OH)_3$ vì có một phần Mn^{2+} bị oxi hoá đến Mn^{3+}.

5.2.4.3. Tác dụng với dung dịch muối sunfua

Dung dịch muối sunfua trong môi trường NH_3 tạo được kết tủa MnS màu hồng:

$$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS\downarrow_{\text{hồng}}$$

Kết tủa MnS tan được trong các axit vô cơ và axit axetic. MnS để lâu trong không khí bị hoá nâu do phản ứng:

$$4MnS\downarrow + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Mn(OH)_3 + 4S$$

Đun sôi MnS với $(NH_4)_2S$ dư, ta được một sunfua biến tính màu lục $3MnS.H_2O$.

5.2.4.4. Tác dụng với dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$

Thuốc thử này tạo với Mn^{2+} kết tủa $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ màu trắng, dễ tan trong HCl nguội, nhưng không tan trong dung dịch NH_3 (phản ứng này không đặc trưng):

$$3Mn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Mn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

5.2.4.5. Tác dụng với dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$

Thuốc thử này tạo với Mn^{2+} kết tủa $Mn_2[Fe(CN)_6]$ màu trắng khó tan trong HCl (phản ứng này không đặc trưng):

$$2Mn^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Mn_2[Fe(CN)_6]\downarrow_{\text{trắng}}$$

5.2.4.6. Tác dụng với chì đioxit

Trong môi trường axit (HNO_3) thì PbO_2 oxi hoá được ion Mn^{2+} đến MnO_4^-:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

Phản ứng này khá nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 5 microgam.

Các ion Cl^-, Br^-, I^- cản trở phản ứng này vì chúng khử được MnO_4^- vừa tạo thành.

Cần chú ý là để thực hiện phản ứng này chỉ nên dùng một lượng nhỏ Mn^{2+}, nếu không chỉ được H_2MnO_3 màu nâu lẫn với PbO_2.

5.2.5. Ion Bi^{3+}

5.2.5.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối Bi^{3+} thành kết tủa $Bi(OH)_3$ màu trắng, bị hoá vàng khi đun nóng và chuyển thành BiO(OH):

$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow_{\text{trắng}}$$

$$Bi(OH)_3 \rightarrow BiO(OH) + H_2O$$

5.2.5.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Dung dịch amoniac tác dụng với Bi^{3+} tạo kết tủa $Bi(OH)_3$ màu trắng:

$$Bi^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow_{\text{trắng}} + 3NH_4^+$$

Kết tủa $Bi(OH)_3$ tan được trong axit vô cơ, nhưng không tan trong NH_3 dư.

5.2.5.3. Tác dụng với dung dịch muối sunfua

Dung dịch muối sunfua trong môi trường axit tạo được kết tủa Bi_2S_3 màu nâu gạch:

$$2Bi^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Bi_2S_3\downarrow_{\text{nâu gạch}}$$

Phản ứng trên rất nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 2 microgam.

Kết tủa Bi_2S_3 tan được trong các axit vô cơ loãng, nguội; trong HNO_3 loãng nóng và trong dung dịch Fe^{3+}:

$$Bi_2S_3\downarrow + 2HNO_3 + 6H^+ \rightarrow 2Bi^{3+} + 3S + 2NO + 4H_2O$$

$$Bi_2S_3\downarrow + 6Fe^{3+} \rightarrow 2Bi^{3+} + 3S + 6Fe^{2+}$$

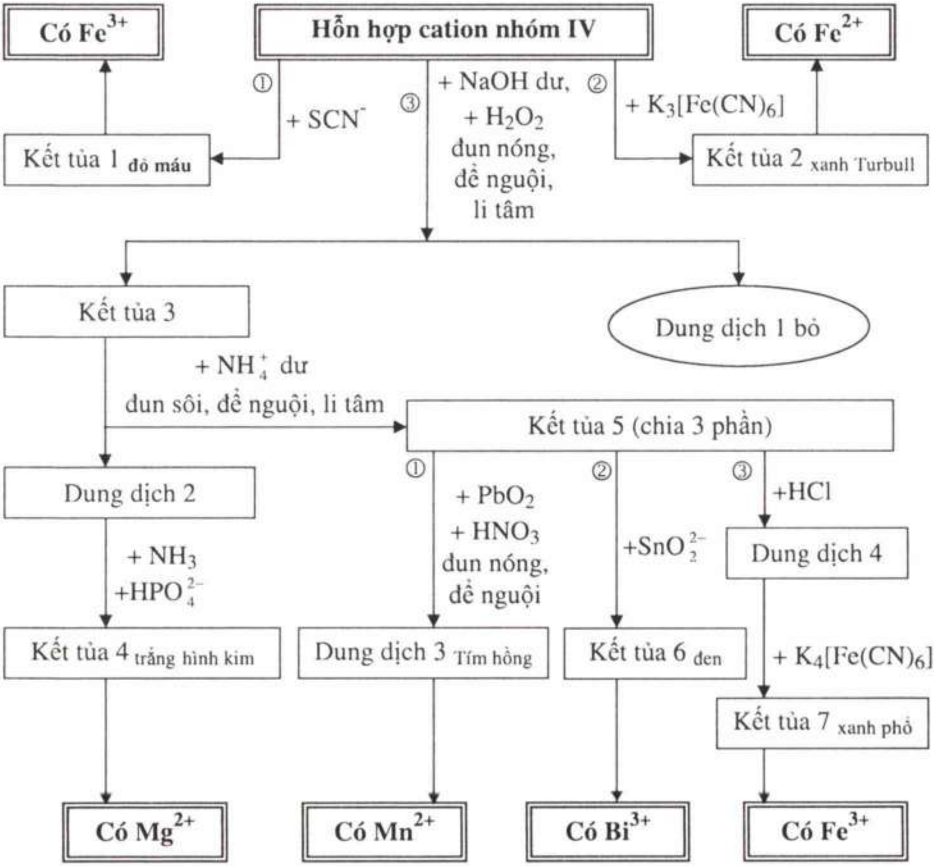
5.2.5.4. Tác dụng với dung dịch stanit

Dung dịch stanit (SnO_2^{2-}) trong môi trường kiềm khử được $Bi(OH)_3$ đến Bi kim loại:

$$2BiO(OH) + 3SnO_2^{2-} \rightarrow 2Bi\downarrow_{\text{đen}} + 3SnO_3^{2-} + H_2O$$

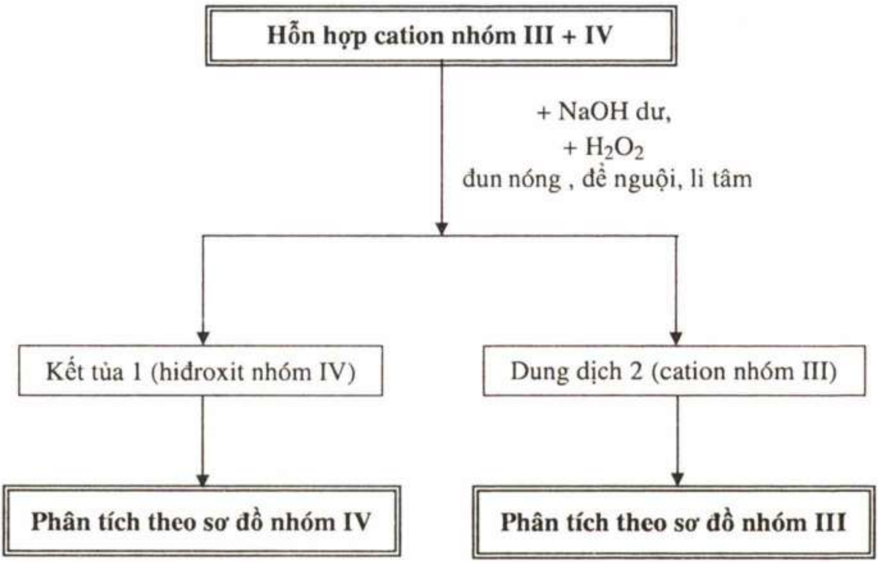
Phản ứng này khá nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 1 microgam. Đây là phản ứng đặc trưng để tìm ion Bi^{3+}.

5.3. Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation nhóm IV



BÀI 6: PHÂN TÍCH HỖN HỢP CATION NHÓM III VÀ IV

Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation nhóm III và IV



BÀI 7: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC CATION NHÓM V (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+})

7.1. Đặc điểm chung của các cation nhóm V

Dưới tác dụng của dung dịch kiềm, các cation nhóm V đều kết tủa dưới dạng các hiđroxit hoặc oxit tương ứng không tan trong dung dịch kiềm, nhưng dễ tan trong dung dịch NH_3 đặc tạo thành các phức amiacat:

$$M^{2+} + 2OH^- \rightarrow M(OH)_2\downarrow$$

$$M(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightarrow [M(NH_3)_4](OH)_2$$

Các cation nhóm V cũng tạo được những kết tủa MS với dung dịch muối sunfua. Độ tan của các muối sunfua rất khác nhau, tuỳ thuộc vào độ axit của môi trường. Dựa vào tính chất này để tách các cation nhóm này ra khỏi nhau.

Các cation nhóm V có khả năng tạo phức khá mạnh. Chúng tạo được các phức khá bền với NH_3, CN^-, SCN^-,... và nhiều thuốc thử hữu cơ khác. Người ta dựa vào những tính chất này để nhận ra sự có mặt của các ion nhóm V, cũng như để ngăn chặn ảnh hưởng trở ngại của các ion khác gây cản trở đối với sự tìm ra các ion trong quá trình phân tích cả nhóm hoặc phân tích riêng lẻ.

7.2. Các phản ứng riêng và đặc trưng của các cation nhóm V

7.2.1. Ion Cd^{2+}

7.2.1.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối Cd^{2+} tạo thành kết tủa trắng $Cd(OH)_2$:

$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

$Cd(OH)_2$ không tan trong kiềm dư, nhưng tan được trong dung dịch NH_3, dung dịch axit và dung dịch muối xianua:

$$Cd(OH)_2\downarrow + 2NH_3 + 2NH_4Cl \rightarrow [Cd(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$$

$$Cd(OH)_2\downarrow + 4CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-} + 2OH^-$$

7.2.1.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Khi nhỏ thật cẩn thận và từ từ dung dịch amoniac vào dung dịch Cd^{2+} ta thấy xuất hiện kết tủa $Cd(OH)_2$ màu trắng, sau đó kết tủa này tan khi NH_3 dư:

$$Cd^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}} + 2NH_4^+$$

$$Cd(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$

Phức $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$ này khá bền ($K_{KB} = 8.10^{-8}$) nhưng bị H_2S phá huỷ cho kết tủa CdS.

7.2.1.3. Tác dụng với dung dịch muối sunfua trong môi trường axit

Dung dịch muối sunfua trong môi trường axit (pH ≈ 0,5) tạo được với Cd^{2+} kết tủa CdS màu vàng tươi:

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS\downarrow_{\text{vàng}}$$

CdS tan được trong các dung dịch HCl hoặc H_2SO_4 loãng, nóng:

$$CdS\downarrow + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + H_2S$$

Các muối sunfua của nhóm này đều không tan trong những điều kiện trên (HCl hoặc H_2SO_4 loãng, nóng). Vì thế phản ứng này có thể được dùng để tách Cd^{2+} ra khỏi nhóm V.

Nếu môi trường axit mạnh hơn thì hoặc không có kết tủa, hoặc có kết tủa màu khác, thay đổi từ đỏ da cam đến đỏ gạch do sản phẩm khác được hình thành ($CdS.CdCl_2$ hoặc $CdS.CdSO_4$).

7.2.1.4. Tác dụng với dung dịch muối cacbonat

Dung dịch muối cacbonat tạo được với Cd^{2+} kết tủa cacbonat bazơ có màu trắng:

$$2Cd^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2.CdCO_3\downarrow_{\text{trắng}} + CO_2$$

7.2.1.5. Tác dụng với dung dịch muối xianua

Khi thêm từ từ dung dịch muối xianua vào dung dịch Cd^{2+}, trước tiên ta thấy xuất hiện kết tủa $Cd(CN)_2$ màu trắng, sau đó kết tủa này tan ngay khi CN^- dư:

$$Cd^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cd(CN)_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

$$Cd(CN)_2\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$$

Phức $[Cd(CN)_4]^{2-}$ dễ bị phá huỷ bởi H_2S cho kết tủa CdS màu vàng tách ra. Trong khi đó phức của Cu^{2+}, Cu^+, với CN^- lại rất bền không bị H_2S phá huỷ. Dựa vào tính chất này để "dấu" (che) Cu^{2+} khi tìm Cd^{2+}.

7.2.2. Ion Cu^{2+}

7.2.2.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Dung dịch kiềm tác dụng với dung dịch muối Cu^{2+} thành kết tủa $Cu(OH)_2$ màu xanh lục:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow_{\text{xanh lục}}$$

Đun nóng lâu kết tủa $Cu(OH)_2$ mất nước cho ta CuO:

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^0} CuO + H_2O$$

$Cu(OH)_2$ tan một ít trong kiềm đặc do tạo thành cuprit màu xanh xám (dễ bị phân huỷ khi pha loãng), dễ tan trong dung dịch axit loãng:

$$Cu(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow CuO_2^{2-} + 2H_2O$$

$$Cu(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$$

7.2.2.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Khi nhỏ thật cẩn thận dung dịch amoniac vào dung dịch Cu^{2+}, ta thấy xuất hiện kết tủa $Cu(OH)_2$ màu xanh của muối bazơ, sau đó kết tủa này tan khi NH_3 dư tạo thành phức tan có màu xanh tím:

$$2CuSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow (CuOH)_2SO_4\downarrow_{\text{xanh}} + (NH_4)_2SO_4$$

$$(CuOH)_2SO_4\downarrow + 6NH_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]SO_{4\,\text{xanh tím}} + 2H_2O$$

Phản ứng này tạo sản phẩm màu đặc trưng và có độ nhạy khá cao. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 40 microgam. Do vậy thường dùng phản ứng này để nhận ra Cu^{2+}. Khi cho CN^- dư vào dung dịch phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, ta thấy màu xanh tím biến mất do đã có sự hình thành một phức khác bền hơn:

$$2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 9CN^- + H_2O \rightarrow 2[Cu(CN)_4]^{3-} + CNO^- + 2NH_4^+ + 6NH_3$$

7.2.2.3. Tác dụng với dung dịch muối sunfua trong môi trường axit

Dung dịch muối sunfua trong môi trường axit (không quá 6N) tạo được với Cu^{2+} kết tủa CuS màu đen:

$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow_{\text{đen}}$$

Kết tủa CuS không tan trong các dung dịch HCl hoặc H_2SO_4 loãng (khác với Cd^{2+}) nhưng tan được trong HNO_3 2N nóng:

$$3CuS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \xrightarrow{t^0} 3Cu^{2+} + 2NO + 3S + 4H_2O$$

7.2.2.4. Tác dụng với dung dịch muối cacbonat

Dung dịch muối cacbonat tạo được với Cu^{2+} kết tủa cacbonat bazơ có màu xanh tan được trong dung dịch NH_3 hay $(NH_4)_2CO_3$:

$$2Cu^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \xrightarrow{t^0} Cu(OH)_2CuCO_3\downarrow_{\text{xanh}} + CO_2$$

7.2.2.5. Tác dụng với dung dịch muối xianua

Khi thêm từ từ dung dịch muối xianua vào dung dịch Cu^{2+}, trước tiên ta thấy xuất hiện kết tủa $Cu(CN)_2$ màu vàng, sau đó kết tủa này tan ngay khi CN^- dư vì chuyển thành CuCN và sau đó CuCN tan rất nhanh trong CN^- dư để tạo thành phức:

$$Cu^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cu(CN)_2\downarrow_{\text{xanh}}$$

$$2Cu(CN)_2\downarrow \rightarrow 2CuCN + (CN)_2$$

$$CuCN + 3CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{3-}$$

Phức $[Cu(CN)_4]^{3-}$ không bị phá huỷ bởi H_2S .

7.2.2.6. Tác dụng với dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$

Thuốc thử này tạo với Cu^{2+} kết tủa $Cu_2[Fe(CN)_6]$ màu đỏ gạch trong môi trường trung tính hoặc axit yếu:

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow_{\text{đỏ gạch}}$$

Phản ứng này rất nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 10 microgam.

7.2.2.7. Tác dụng với dung dịch $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$

Nếu có mặt ion Zn^{2+}, thuốc thử này tạo với Cu^{2+} một muối kép có màu tím rất đặc trưng có thành phần $Cu[Hg(SCN)_4].Zn[Hg(SCN)_4]$.

$$Cu^{2+} + Zn^{2+} + 2[Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow Cu[Hg(SCN)_4].Zn[Hg(SCN)_4] \downarrow_{\text{tím}}$$

Phản ứng này rất nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 0,1 microgam.

7.2.3. Ion Hg^{2+}

7.2.3.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Khi thêm dung dịch kiềm vào dung dịch Hg^{2+} trong môi trường axit ($pH < 2$), ta được một kết tủa muối bazơ màu đỏ gạch nhạt. Nếu thêm tiếp dung dịch kiềm vào sẽ thu được kết tủa $Hg(OH)_2$, nhưng chất này không bền sẽ bị phân huỷ thành HgO màu vàng:

$$Hg^{2+} + OH^- \rightarrow HgOH^+ \downarrow_{\text{đỏ gạch}}$$

$$HgOH^+ + OH^- \rightarrow Hg(OH)_2 \downarrow$$

$$Hg(OH)_2 \rightarrow HgO\downarrow_{\text{vàng}} + H_2O$$

7.2.3.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Khi cho một lượng dung dịch amoniac vừa đủ vào dung dịch Hg^{2+} ta thấy xuất hiện kết tủa trắng có thành phần khác nhau phụ thuộc vào gốc axit:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow NH_2HgCl\downarrow_{\text{trắng}} + NH_4Cl$$

$$2Hg(NO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow NH_2Hg_2ONO_3\downarrow_{\text{trắng}} + 3NH_4NO_3$$

Các kết tủa này tan được trong dung dịch NH_3 hoặc trong muối amoni nóng do tạo thành phức, thành phần của phức chưa được xác định rõ ràng.

7.2.3.3. Tác dụng với dung dịch muối sunfua trong môi trường axit

Dung dịch muối sunfua tạo được với Hg^{2+} kết tủa trắng chuyển dần sang vàng rồi nâu và cuối cùng thành đen khi có H_2S dư:

$$3HgCl_2 + 2H_2S \rightarrow 2HgS.HgCl_2\downarrow_{\text{trắng}} + 4HCl$$

$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS\downarrow_{\text{đen}}$$

Phản ứng này rất nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 5 microgam nhưng không đặc trưng.

Kết tủa HgS không tan trong các HCl, HNO_3 loãng, nóng nhưng dễ tan trong nước cường toan, trong HCl có lẫn $KClO_3$ và trong muối sunfua của kim loại kiềm:

$$3HgS\downarrow + 2HNO_3 + 6HCl \rightarrow 3HgCl_2 + 2NO + 3S + 4\ H_2O$$

$$HgS\downarrow + Na_2S \rightarrow Na_2[HgS_2]$$

7.2.3.4. Tác dụng với dung dịch muối thiếc (II) clorua

Trong môi trường axit, dung dịch $SnCl_2$ khử được Hg^{2+} thành Hg_2^{2+} hoặc có thể thành Hg:

$$2HgCl_2 + [SnCl_4]^{2-} \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow_{\text{dải lụa trắng}} + [SnCl_6]^{2-}$$

$$Hg_2Cl_2\downarrow + [SnCl_4]^{2-} \rightarrow 2Hg\downarrow_{\text{đen}} + [SnCl_6]^{2-}$$

Phản ứng này không nhạy lắm. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 5 microgam. Phản ứng này khá đặc trưng nên thường dùng để nhận ra Hg^{2+} trong những dung dịch không quá loãng.

7.2.4. Ion Co^{2+}

7.2.4.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Khi nhỏ cẩn thận dung dịch kiềm vào dung dịch muối Co^{2+} sẽ tạo thành kết tủa muối bazơ màu xanh:

$$CoCl_2 + OH^- \rightarrow Co(OH)Cl\downarrow_{\text{xanh}} + Cl^-$$

Sau đó kết tủa Co(OH)Cl chuyển thành $Co(OH)_2$. Nếu dư OH^- và khi để lâu ngoài không khí sẽ chuyển thành $Co(OH)_3$ màu nâu:

$$Co(OH)Cl\downarrow + OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow_{\text{xanh}} + Cl^-$$

$$4Co(OH)_2\downarrow + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3\downarrow_{\text{nâu}}$$

Nếu có mặt chất oxi hoá như H_2O_2 thì quá trình oxi hoá xảy ra ngay:

$$2Co(OH)_2\downarrow + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow_{\text{nâu}}$$

7.2.4.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Khi nhỏ thật cẩn thận dung dịch amoniac vào dung dịch Co^{2+}, ta thấy xuất hiện kết tủa muối bazơ màu xanh, nhưng kết tủa này tan khi NH_3 dư tạo thành phức $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ có màu vàng tươi. Phức này không bền và dễ bị oxi hoá (ngay cả trong không khí) thành $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Trong dung dịch H_2O_2 sẽ có màu nâu đỏ sau đó chuyển sang màu đỏ hồng.

7.2.4.3. Tác dụng với dung dịch muối sunfua

Dung dịch muối sunfua trong môi trường kiềm tạo được với Co^{2+} kết tủa CoS màu đen:

$$Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS\downarrow_{\text{đen}}$$

7.2.4.4. Tác dụng với dung dịch KSCN

Dung dịch muối KSCN có thể tạo được với ion Co^{2+} phức $[Co(SCN)_4]^{2-}$ có màu xanh, không bền trong dung dịch nước, nhưng bền trong dung dịch chứa 50% axeton hoặc hỗn hợp ancol amylic với ete.

Phản ứng này khá nhạy. Có thể dùng nó để nhận ra được Co^{2+} cỡ 0,5 microgam.

7.2.4.5. Tác dụng với dung dịch $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$

Ở nồng độ cao, ion Co^{2+} tạo với thuốc thử này kết tủa tinh thể màu xanh tím đậm có thành phần $Co[Hg(SCN)_4]$. Nếu trong dung dịch có lẫn ion Zn^{2+} (chỉ cần rất ít) ta sẽ được kết tủa màu xanh nhạt $Co[Hg(SCN)_4].Zn[Hg(SCN)_4]$. Ngay cả khi lượng Co^{2+} rất nhỏ (lượng tìm thấy là 0,1 microgam):

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow Co[Hg(SCN)_4]\downarrow_{\text{xanh tím}}$$

$$Co^{2+} + Zn^{2+} + 2[Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow Co[Hg(SCN)_4].Zn[Hg(SCN)_4]\downarrow_{\text{xanh nhạt}}$$

7.2.5. Ion Ni^{2+}

7.2.5.1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Khi nhỏ cẩn thận dung dịch kiềm vào dung dịch muối Ni^{2+} sẽ tạo thành kết tủa $Ni(OH)_2$ màu lục nhạt:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow_{\text{lục nhạt}}$$

$Ni(OH)_2$ không tan trong dung dịch kiềm dư, nhưng tan trong axit và dung dịch NH_3. $Ni(OH)_2$ rất bền, nó không bị H_2O_2 oxi hoá.

7.2.5.2. Tác dụng với dung dịch amoniac

Khi nhỏ thật cẩn thận dung dịch amoniac vào dung dịch Ni^{2+}, ta thấy xuất hiện kết tủa muối bazơ màu lục, nhưng kết tủa này tan khi NH_3 dư tạo thành phức $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ có màu xanh:

$$2NiSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow (NiOH)_2SO_4\downarrow_{\text{màu lục}} + (NH_4)_2SO_4$$

$$(NiOH)_2SO_4\downarrow + 10NH_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 2H_2O$$

7.2.5.3. Tác dụng với dung dịch muối sunfua

Dung dịch muối sunfua trong môi trường trung tính, kiềm hay amoniac tạo được với Ni^{2+} kết tủa NiS màu đen

$$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS\downarrow_{\text{đen}}$$

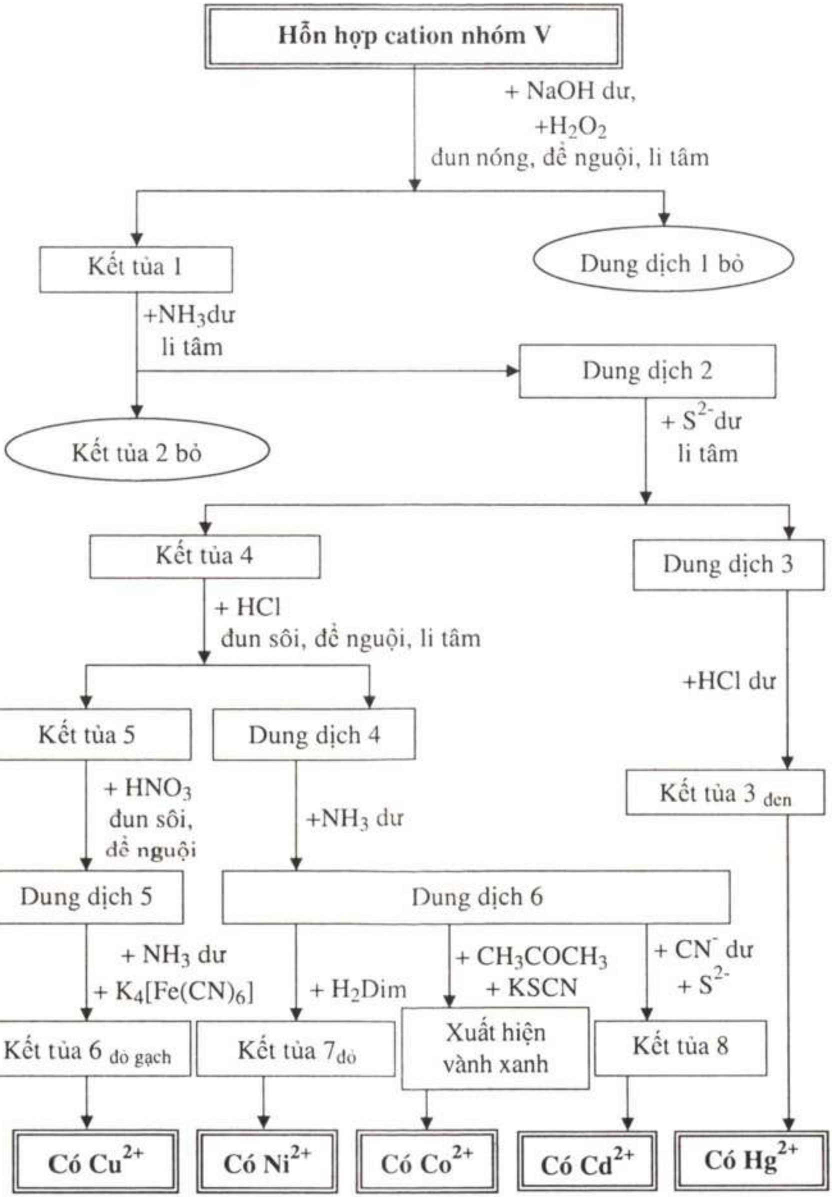
Phản ứng này khá nhạy. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 0,5 microgam.

7.2.5.4. Tác dụng với đimetylglioxim

Trong môi trường amoniac, thuốc thử này tạo với ion Ni^{2+} kết tủa tinh thể nội phức có màu đỏ hồng.

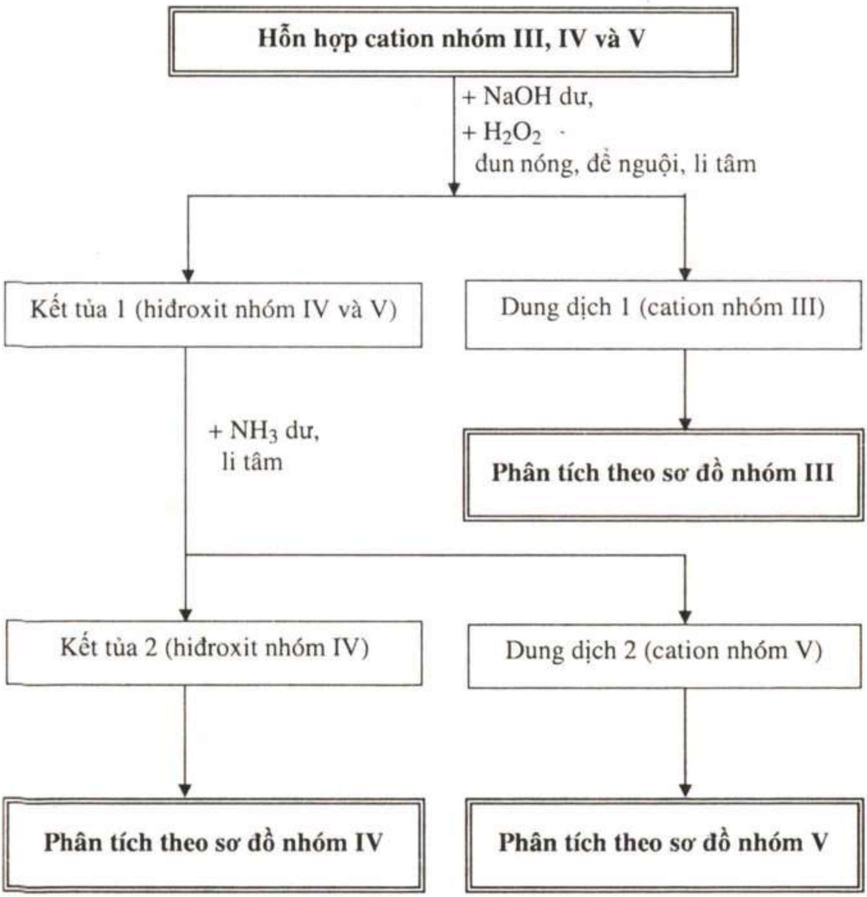
Đây là phản ứng nhạy nhất của Ni^{2+}. Lượng nhỏ nhất tìm thấy là 0,1 microgam.

7.3. Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation nhóm V



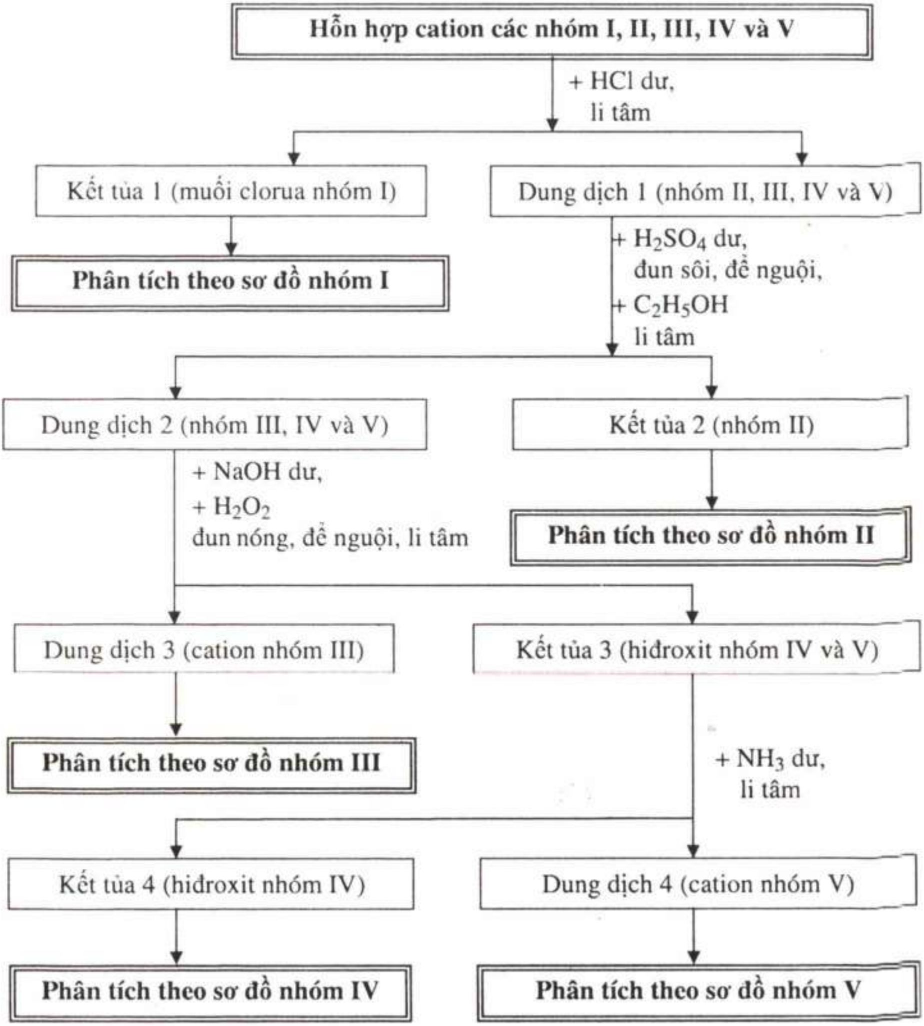
BÀI 8: PHÂN TÍCH HỖN HỢP CATION NHÓM III + IV + V

Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation nhóm III, IV và V



BÀI 9: PHÂN TÍCH HỖN HỢP CATION 5 NHÓM

Sơ đồ phân tích hỗn hợp cation các nhóm I, II, III, IV và V



BÀI 10: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC ANION

10.1. Đặc điểm chung của các anion

Do khuôn khổ có hạn nên giáo trình này chỉ trình bày một số anion thường gặp như: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, NO_3^-, NO_2^- và CH_3COO^-. Các anion này thường được chia thành 3 nhóm sau:

Nhóm I: Gồm các anion có khả năng tạo được với ion Ba^{2+} trong dung dịch những kết tủa ở môi trường trung tính, đó là các anion: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} và SiO_3^{2-}.

Nhóm II: Gồm các anion tạo được với ion Ag^+ trong dung dịch những kết tủa trắng hoặc có màu trong môi trường axit nitric, đó là các anion: Cl^-, Br^-, I^- và S^{2-}.

Nhóm III: Gồm các anion không kết tủa với ion Ag^+ và Ba^{2+} trong dung dịch, đó là các anion: NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-.

Ngoài ra, những anion là những gốc của axit yếu như: SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, S^{2-}, CH_3COO^-, NO_2^-, SiO_3^{2-} dễ dàng bị axit mạnh như H_2SO_4 đẩy ra dưới dạng axit dễ bay hơi, có thể nhận biết được bằng mùi (H_2S, HCl, HBr, CH_3COOH), hoặc bị phân hủy thành oxit kèm theo các dấu hiệu có thể nhận biết như sủi bọt khí CO_2 (đối với CO_3^{2-}); khí màu nâu NO_2 (đối với NO_2^-) hay kết tủa trắng (đối với SiO_3^{2-}):

$$H_2SO_4 + CO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + H_2CO_3\ (CO_2\uparrow + H_2O)$$

$$H_2SO_4 + 2NO_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2HNO_2\ (N_2O_3 + H_2O)$$

$$2N_2O_3 + O_2 \rightarrow 4NO_2\uparrow$$

$$H_2SO_4 + SiO_3^{2-} + nH_2O \rightarrow SO_4^{2-} + SiO_2.nH_2O\downarrow$$

Cần chú ý là việc phân tích anion trong hỗn hợp thường được tiến hành sau khi phân tích cation, do đó từ kết quả các cation tìm được, ta có thể loại trừ những anion không thể song song tồn tại trong dung dịch với một số cation. Ví dụ, nhóm các anion Cl^-, Br^-, I^- và S^{2-} không thể tồn tại trong dung dịch chứa cation Ag^+; nhóm các anion SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} và S^{2-} không thể tồn tại trong dung dịch chứa cation Ba^{2+}, Pb^{2+}.

Việc thử môi trường dung dịch cũng cho phép loại trừ bớt một số anion. Nếu môi trường axit thì, dung dịch không chứa các anion CO_3^{2-}, S^{2-} và có thể cả các anion SO_3^{2-}, CH_3COO^-, NO_2^-. Nếu môi trường bazơ thì các anion trên đều có thể có mặt trong dung dịch.

Ngoài ra có thể dùng các chất oxi hoá như $KMnO_4$ để nhận biết sự có mặt của các chất khử như SO_3^{2-}, I^-, S^{2-} và NO_2^- (và có thể cả Cl^-, Br^-), vì những ion này làm mất màu của $KMnO_4$ hoặc dùng các chất khử như KI + hồ tinh bột để nhận biết sự có mặt của các chất oxi hoá.

Sự có mặt của từng anion được nhận ra bằng các phản ứng riêng và đặc trưng.

10.2. Phản ứng đặc trưng của một số anion

10.2.1. Ion SO_4^{2-}

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion SO_4^{2-}, axit hoá đến môi trường axit (bằng HCl hoặc HNO_3), nhỏ dung dịch chứa Ba^{2+} vào. Nếu có kết tủa trắng chứng tỏ có ion SO_4^{2-}:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow_{\text{trắng}}$$

Nếu không axit hoá trước khi thêm Ba^{2+}, thì có thể có phản ứng:

$$Ba^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow BaSO_3\downarrow$$

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$

Nhưng 2 kết tủa này tan trong axit mạnh:

$$BaSO_3\downarrow + H^+ \rightarrow Ba^{2+} + H_2O + SO_2\uparrow$$

$$BaCO_3\downarrow + H^+ \rightarrow Ba^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

10.2.2. Ion SO_3^{2-}

Việc nhận biết anion SO_3^{2-} phụ thuộc vào sự có mặt của các anion NO_2^- và S^{2-}.

Nếu trong dung dịch không có NO_2^-: Lấy 1-2 mL dung dịch chứa SO_3^{2-}, thêm H_2SO_4 vào đến môi trường axit, đun nhẹ và dẫn khí thoát ra vào ống nghiệm chứa $KMnO_4$ loãng hay dung dịch I_2 có thêm một ít hồ tinh bột. Nếu dung dịch $KMnO_4$ hoặc dung dịch I_2 mất màu thì chứng tỏ có ion SO_3^{2-}.

Nếu trong dung dịch có NO_2^-: Lấy 1-2 mL dung dịch chứa SO_3^{2-}, thêm vào Ba^{2+} dư, kết tủa thu được đem rửa sạch, sau đó thêm H_2SO_4 vào kết tủa thu được và dẫn khí thoát vào ống nghiệm chứa $KMnO_4$ loãng hay dung dịch I_2 có thêm một ít hồ tinh bột. Nếu dung dịch $KMnO_4$ hoặc dung dịch I_2 mất màu thì chứng tỏ có ion SO_3^{2-}.

Nếu trong dung dịch không có S^{2-}: Lấy 1-2 mL dung dịch chứa SO_3^{2-} vào ống nghiệm, thêm vào HCl 2M, thêm tiếp 1-2 hạt kẽm, đun nóng. Lấy 1 mẩu giấy lọc đã tẩm ướt bằng dung dịch $(CH_3COO)_2Pb$ đậy lên miệng ống nghiệm. Nếu mẩu giấy hoá đen chứng tỏ có ion SO_3^{2-}:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + SO_2\uparrow$$

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2[H]$$

$$SO_2 + 6[H] \rightarrow H_2S\uparrow + 2H_2O$$

$$H_2S + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbS\downarrow_{\text{đen}} + 2CH_3COOH$$

10.2.3. Ion PO_4^{3-}

Lấy 1-2 mL dung dịch $MgCl_2$, cho NH_3 vào đến dư (để kết tủa $Mg(OH)_2$ được hình thành hết), thêm tiếp NH_4Cl vào cho đến khi kết tủa $Mg(OH)_2$ tan hết. Lấy một ít dung dịch này nhỏ vào dung dịch chứa ion PO_4^{3-}. Nếu có kết tủa tinh thể màu trắng chứng tỏ có ion PO_4^{3-}.

10.2.4. Ion CO_3^{2-}

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa ion CO_3^{2-}, thêm vào đó 1-2 giọt H_2O_2 (để oxi hoá SO_3^{2-}), axit hoá dung dịch bằng axit HCl, dẫn khí thoát vào ống nghiệm chứa dung dịch $Ba(OH)_2$ hay nước vôi trong. Nếu dung dịch $Ba(OH)_2$ hay nước vôi trong vẩn đục thì chứng tỏ có ion CO_3^{2-}:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

10.2.5. Ion SiO_3^{2-}

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa ion SiO_3^{2-}, nhỏ dần từng giọt dung dịch HCl hay H_2SO_4 vào. Nếu có kết tủa trắng keo nhầy của H_2SiO_3 xuất hiện chứng tỏ có ion SiO_3^{2-} (có thể đun sôi hỗn hợp để kết tủa xuất hiện nhanh hơn).

10.2.6. Ion Cl^-

Việc nhận biết anion Cl^- phụ thuộc vào sự có mặt của các anion Br^- và I^-.

Trường hợp dung dịch không có anion Br^- và I^-: Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion Cl^-, thêm $AgNO_3$ để kết tủa hoàn toàn. Lọc kết tủa, rửa sạch rồi thêm 2-3 mL dung dịch X, lắc kĩ, lọc lấy nước lọc rồi đem axit hoá bằng dung dịch HNO_3. Nếu có kết tủa xuất hiện chứng tỏ có ion Cl^-.

Trường hợp dung dịch có anion Br^- và I^-: Hòa tan 0,01 mol $AgNO_3$ + 0,25 mol KNO_3 và 0,25 mol NH_3 thành 1 lít dung dịch (dung dịch X). Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion Cl^-, thêm $AgNO_3$ để kết tủa hoàn toàn. Lọc kết tủa, rửa sạch rồi thêm 2-3 mL dung dịch X, lắc kĩ, lọc lấy nước rồi đem axit hoá bằng dung dịch HNO_3. Nếu có kết tủa xuất hiện chứng tỏ có ion Cl^-.

10.2.7. Ion Br^-

Việc nhận biết anion Br^- phụ thuộc vào sự có mặt của các anion I^-.

Trường hợp dung dịch không có anion I^-: Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion Br^-, thêm tiếp khoảng 1 mL C_6H_6 rồi nhỏ dần từng giọt nước clo hoặc NaClO vào. Nếu lớp benzen nhuốm màu vàng chứng có ion Br^-.

Trường hợp dung dịch có anion I^-: Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion Br^-, axit hoá bằng H_2SO_4 loãng rồi thêm một ít muối KNO_2 hoặc $NaNO_2$ và đun sôi hỗn hợp cho iot bay hết (thử bằng giấy tẩm nước hồ tinh bột), để nguội, thêm tiếp khoảng 1 mL C_6H_6 rồi nhỏ dần từng giọt nước clo hoặc NaClO vào. Nếu lớp benzen nhuộm màu vàng chứng có ion Br^-.

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion Br^-, thêm $AgNO_3$ để kết tủa hoàn toàn. Lọc kết tủa, rửa sạch rồi thêm NH_3 dư để kết tủa tan hết, lắc kĩ, lọc lấy nước lọc rồi đem axit hoá bằng dung dịch H_2SO_4 đến môi trường axit, thêm tiếp khoảng 1 mL C_6H_6 rồi nhỏ dần từng giọt nước clo vào. Nếu lớp benzen nhuộm màu vàng chứng có ion Br^-.

10.2.8. Ion I^-

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion I^-, axit hoá bằng H_2SO_4 loãng rồi thêm một ít muối KNO_2 hoặc $NaNO_2$ và thử bằng giấy tẩm nước hồ tinh bột. Nếu giấy tẩm nước hồ tinh bột có màu xanh chứng tỏ có ion I^-.

10.2.9. Ion S^{2-}

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion S^{2-}, axit hoá bằng HCl loãng rồi thêm một ít dung dịch $(CH_3COO)_2Pb$ hoặc $AgNO_3$. Nếu có kết tủa màu đen chứng tỏ có ion S^{2-}.

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion S^{2-}, nhỏ vào dung dịch chất oxi hoá như: Nước clo, nước brom, nước iot, HNO_3 đặc. Nếu dung dịch có hiện tượng đục như sữa (do S tạo thành) chứng tỏ có ion S^{2-}.

10.2.10. Ion NO_2^-

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion NO_2^-, axit hoá nhẹ bằng CH_3COOH hay H_2SO_4 loãng, rồi thêm một ít dung dịch KI, thử bằng giấy tẩm nước hồ tinh bột. Nếu giấy tẩm nước hồ tinh bột có màu xanh chứng tỏ có ion NO_2^-.

10.2.11. Ion NO_3^-

Thường phải tìm ion NO_2^- trước khi tìm ion NO_3^-, vì tính chất của ion NO_2^- và NO_3^- giống nhau.

Trường hợp dung dịch không có anion NO_2^-: Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion NO_3^-, thêm 1 ít H_2SO_4 đặc, thêm 1 mảnh đồng, đun nóng. Nếu có khí màu nâu thoát ra chứng tỏ có ion NO_3^-:

$$2NO_3^- + 3Cu + 8H^+ \rightarrow 2NO\uparrow + 3Cu^{2+} + 4H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2\uparrow_{(\text{nâu})}$$

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion NO_3^-, thêm một ít kiềm đậm đặc vào và một ít bột kẽm hoặc bột magiê hoặc bột nhôm, đun nóng. Nếu có khí mùi khai thoát ra (NH_3) chứng tỏ có ion NO_3^- (có thể thử bằng giấy quỳ tẩm ướt).

Trường hợp dung dịch có anion NO_2^-: Nếu có ion NO_2^- phải phá hủy NO_2^- trước khi tìm ion NO_3^- bằng 1 trong 2 cách sau:

– Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion NO_2^-, thêm 1 ít dung dịch NH_4Cl hoặc NH_4Cl rắn, đun sôi trong 2-3 phút. Khi đó NH_4NO_2 sẽ tự oxi hoá – khử theo phương trình:

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$$

– Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion NO_2^-, thêm dung dịch urê đậm đặc vào rồi cẩn thận nhỏ dung dịch H_2SO_4 loãng theo thành ống nghiệm vào. Nếu dung dịch có NO_2^- sẽ bị phân hủy thành khí thoát ra rất mạnh:

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 \rightarrow CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 3H_2O$$

Sau khi phá hủy ion NO_2^-, việc tìm NO_3^- làm tương tự trường hợp không có ion NO_2^-.

10.2.12. Ion CH_3COO^-

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion CH_3COO^-, thêm dung dịch H_2SO_4 đặc, đun nóng. Nếu có mùi "dấm" chứng tỏ có ion CH_3COO^-.

Lấy 1-2 mL dung dịch chứa anion CH_3COO^-, axit hoá bằng H_2SO_4 đặc, thêm vào một ít ancol etylic hay amylic. Đun nóng vài phút, sau đó đổ hỗn hợp vào cốc nước lạnh. Nếu có mùi thơm dễ chịu của etyl axetat hoặc amyl axetat chứng tỏ có ion CH_3COO^-.

THÍ NGHIỆM
HOÁ PHÂN TÍCH 2

BÀI 1: GIỚI THIỆU CÁC MÁY MÓC, DỤNG CỤ THÍ NGHIỆM

1.1. Các loại cân

1.1.1. Cân kĩ thuật

– Độ chính xác thấp: 0,01gam

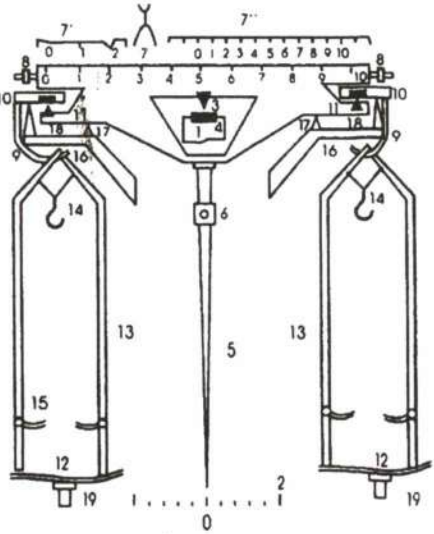
– Dùng để cân sơ bộ khối lượng của vật trước khi đưa vào cân phân tích.

– Dùng để cân khối lượng chất không cần có độ chính xác cao (chất cần cân không phải là chất gốc) khi pha dung dịch.

1.1.2. Cân phân tích

– Có độ chính xác cao từ 2.10^{-4} gam ÷ 2.10^{-6} gam. Các loại cân phân tích chỉ cho phép cân vật cân có khối lượng tối đa là 200 gam.

– Cân phân tích có nhiều loại: cân phân tích thường, cân phân tích điện, cân phân tích điện tử.



Hình 1.1. Cấu tạo cân phân tích

1.1.2.1. Cân phân tích thường

Cân phân tích thường được cấu tạo bởi các bộ phận chủ yếu sau:

- Giọt nước (*để kiểm tra độ thăng bằng của cân*). Các ốc điều chỉnh ở 2 chân đế của cân để điều chỉnh sự thăng bằng của cân.

- Trục giữa 1 (hình 1.1) lắp trên đáy phẳng có kèm theo thang chia 2 và bộ hãm dao động.

- Cánh tay đòn đặt trên dao giữa 3 và tì vào bản mã não 4 đặt trên đỉnh trục giữa.

Kèm theo cánh tay đòn là kim chỉ 5 và bộ phận điều chỉnh độ nhạy 6. Trên cánh tay đòn là thang chia 7, 7' hoặc 7" và các ốc điều chỉnh 8 ở hai đầu cuối (hoặc có khi đặt ở giữa).

- Các móc cân 9 móc vào các bản mã não 10 tì trên các dao cuối 11 của cánh tay đòn.

- Các đĩa cân 12 treo vào móc cân nhờ quang cân 13. Đôi khi còn có cả các móc phụ 14 và 15.

- Các tay hãm 16 liền với trục giữa và mang các bộ phận hãm đòn cân 17, hãm quang cân 18, hãm đĩa cân 19 đặt dưới đáy đĩa cân.

- Khi cân ta đặt vật cân ở đĩa cân bên trái, và các quả cân dược đặt ở đĩa cân bên phải (*với cân phân tích thường*) và ngược lại (*với cân phân tích điện*).

* Nguyên tắc làm việc với cân phân tích

Cân phân tích là loại cân có độ chính xác cao, rất nhạy, dễ mất tính chính xác và mau hỏng, cho nên khi sử dụng phải tuân theo các nguyên tắc sau:

1. Cân phải để nơi khô ráo, sạch sẽ, trong phòng riêng có trần che bụi, để trên bàn chắc chắn, mặt bàn phẳng. Khi làm việc với cân phân tích tay phải sạch và khô.

2. Phải kiểm tra điều kiện xung quanh cân (*tắt quạt, đóng cửa nếu có gió,...*) và độ phẳng của cân *(điều chỉnh để giọt nước ở tâm vòng tròn*), khối lượng của vật cân có phù hợp với cân không, kiểm tra hộp quả cân...

3. Chỉ được mở hai cửa bên trái và bên phải của cân phân tích để đưa quả cân, vật cân vào đĩa cân và lấy chúng ra ngoài.

4. Chỉ được cân các vật cân có nhiệt độ cùng với nhiệt độ của cân và cân những vật cân có khối lượng nhỏ hơn khối lượng tối đa cân có khả năng cân được. Phải dùng cân kĩ thuật cân sơ bộ trước khối lượng của vật sẽ cân trên cân phân tích. Các chất cân đều phải để trong chén cân, lọ cân. Nếu cân chất lỏng phải có nắp đậy trong khi cân.

5. Sau khi cân xong, phải kiểm tra lại độ thăng bằng (*độ lệch của kim trên thang chia 2)* và độ phẳng *(vị trí giọt nước*) của cân so với trước khi cân.

6. Trong khi cân tuyệt đối không được: mở quạt, nói chuyện, di chuyển cân ra khỏi vị trí đã đặt, để nhiều người cùng sử dụng cân.

7. Dùng tay trái, ngửa lòng bàn tay mở khoá hãm của cân rất từ từ, nhẹ nhàng xoay theo chiều kim đồng hồ để xác định điểm thăng bằng của cân qua sự dao động của kim từ trái sang phải qua điểm thăng bằng của thang chia 2 (*điều chỉnh ốc 8 để đưa cân về trạng thái thăng bằng*).

8. Phải dùng kẹp để đưa quả cân vào hoặc lấy ra. Không được dùng tay cầm trực tiếp vào quả cân. Quả cân đưa ra phải để đúng vào vị trí trong hộp.

9. Khi đưa quả cân vào đĩa cân thì quả cân có khối lượng lớn sẽ được đưa vào đĩa cân trước và quả cân có khối lượng nhỏ được đưa vào đĩa cân sau. Khi lấy quả cân ra khỏi đĩa cân thì tiến hành ngược lại, tức là: quả cân có khối lượng nhỏ sẽ được đưa ra khỏi đĩa cân trước và quả cân có khối lượng lớn được đưa ra khỏi đĩa cân sau.

1.1.2.2. Cân điện tử

– Cân điện tử có độ chính xác cao từ 2.10^{-4} gam ÷ 2.10^{-6} gam. Cân điện tử cho phép cân tối đa 200 gam. Trong cân điện tử không có đòn cân, dao,... như cân phân tích thường hay cân phân tích điện. Thay cho các đối trọng người ta dùng lực điện từ để cân bằng với trọng lực của vật cân. Khi đặt vật cân lên đĩa cân thì cánh tay đòn bị lệch, điều này được ghi nhận bởi một detectơ ghi tín hiệu sai. Tín hiệu này có tác dụng làm tăng cường độ dòng trong cuộn động cơ secvo. Cường độ này được phản ánh qua tín hiệu đo S tỉ lệ thuận với khối lượng mẫu. Dùng phương pháp chuẩn hoá theo khối lượng mẫu chuẩn, có thể đọc trực tiếp khối lượng vật cân.

– Nguyên tắc làm việc với cân điện tử:

Cân điện tử là loại cân phân tích có độ chính xác cao, rất nhạy, dễ mất tính chính xác và mau hỏng, cho nên khi sử dụng phải tuân theo các nguyên tắc của cân phân tích.

1.2. Tủ sấy

– Dùng để sấy các chất ở nhiệt độ tương đối cao, tủ sấy thường có nhiệt kế để theo dõi và điều chỉnh nhiệt độ theo yêu cầu. Tủ sấy có thể sấy được nhiệt độ tối đa tuỳ theo từng loại tủ khác nhau (thường là 200^0C hoặc 300^0C).

– Các dụng cụ đo thể tích như bình định mức, pipet, buret, ống đong, ... không được đưa vào tủ sấy.

1.3. Bình hút ẩm

– Bình bằng thuỷ tinh chắc chắn có hai đáy, nắp bình rất khít và kín. Đáy dưới để chất hút ẩm như CaO, $CaCl_2$ khan, silicagel, H_2SO_4,... Đáy trên để các chất cần làm khô.

– Khi các chất hút ẩm đã hút bão hoà nước cần tinh chế lại: Nung $CaCl_2$, silicagel ở nhiệt độ cao,... hoặc thay thế các chất hút ẩm khác.

– Khi mở nắp bình hút ẩm, cần kéo nắp bình hút ẩm theo hướng về phía người mình hoặc phía ngược lại. Không mở nắp bình hút ẩm theo hướng thẳng đứng. Khi nắp bình đã để hở miệng bình mới đưa nắp bình ra khỏi bình. Để đậy bình hút ẩm ta làm ngược lại.

1.4. Các loại phễu lọc

– Phễu lọc thuỷ tinh xốp: có nhiều loại phễu lọc xốp có kích thước lỗ khác nhau. Tuỳ theo chất kết tủa mà người ta chọn phễu lọc xốp cho phù hợp.

– Phễu thuỷ tinh thường: Có nhiều loại và phải dùng các loại giấy lọc. Có hai loại giấy lọc: Giấy có tàn khi đốt cháy để lại tro. Giấy không tàn khi đốt cháy không để lại tro. Tuỳ theo yêu cầu của thí nghiệm mà chọn loại giấy lọc cho phù hợp.

1.5. Các loại pipet

– Pipet là dụng cụ để chuyển một thể tích xác định chất lỏng từ bình này sang bình khác. Có hai loại pipet là pipet bầu và pipet chia độ.

Pipet bầu hay pipet thường.

Pipet là một ống thuỷ tinh, ở giữa là một bầu hình cầu (gọi là pipet bầu) hoặc hình trụ (gọi là pipet thường), ở phía trên và phía dưới là ống thuỷ tinh nhỏ, đầu mút phía dưới được vuốt nhọn để có lỗ hẹp sao cho chất lỏng chảy ra khỏi pipet với tốc độ thích hợp. Ở ống phía trên có 1 vạch (cũng có trường hợp ở ống phía dưới có 1 vạch thứ 2). Nếu hút chất lỏng vào pipet sao cho mặt khum (mặt lõm) của chất lỏng tiếp xúc với mặt phẳng ngang của vạch và sau đó cho chất lỏng chảy hoàn toàn ra khỏi pipet (hoặc chảy đến khi mặt khum tiếp xúc với vạch phía dưới) thì thể tích chất lỏng lấy ra đúng bằng thể tích ghi trên pipet ở nhiệt độ xác định đã cho.

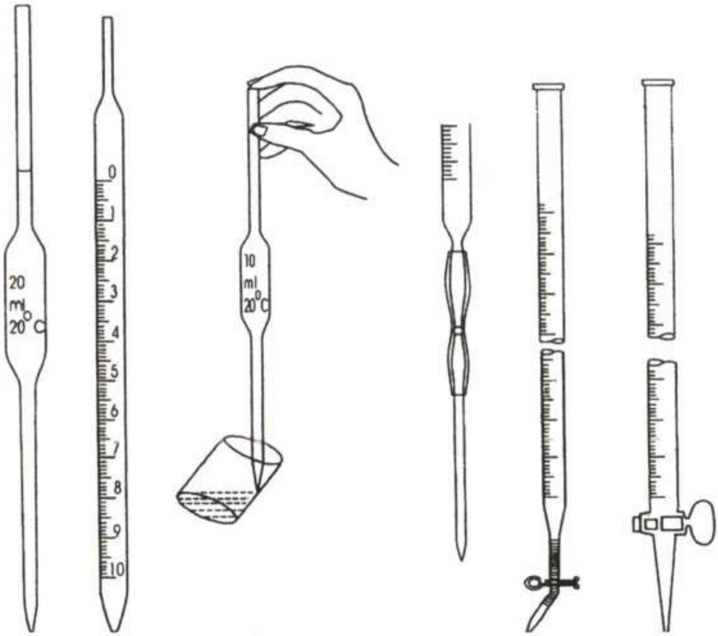
Pipet chia độ hay pipet chia vạch.

Pipet chia độ là ống hình trụ, phía dưới vuốt nhọn để dung dịch chảy ra với tốc độ thích hợp. Trên pipet có chia thành nhiều vạch tương ứng với các thể tích chất lỏng lấy ra khác nhau.

Thường hay dùng các loại pipet bầu loại 100,0; 50,0; 25,0; 10,0 và 5,0 mL và các pipet chia vạch 25,0; 20,0; 10,0; 5,0; 2,0 và 1,0 mL. Đối với các phép phân tích vi lượng còn dùng micropipet 5,00; 2,00; 1,00; 0,50; 0,10 mL.

Chú ý: Không thổi giọt chất lỏng cuối cùng trong đầu mút của pipet mà để thẳng đứng pipet trong khoảng 15 giây là được.

1.6. Các loại buret



a) b)

Hình 1.2. Các loại pipet (a) và buret (b)

Buret là ống hình trụ phía trên có chia vạch, phía dưới có vòi khoá hoặc nối với ống thuỷ tinh đầu mút vuốt nhọn qua một ống cao su có khoá điều chỉnh hoặc có quả cầu bằng thuỷ tinh trong ống cao su để điều chỉnh tốc độ chảy của chất lỏng.

Buret được dùng chủ yếu trong chuẩn độ khi cần lấy từng ít một thể tích chất lỏng.

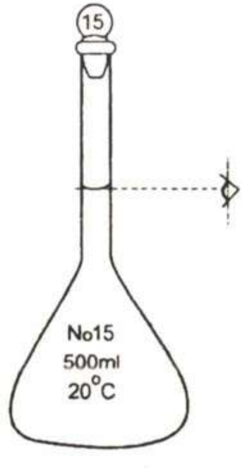
Thường hay dùng các loại buret 10,0; 25,0 và 50,0 mL chia vạch đến 0,1 mL. Đối với các phép phân tích vi lượng còn dùng microburet 1,00 hoặc 2,00 mL.

1.7. Các loại bình định mức

Bình định mức thường có cổ hẹp, có nút nhám. Trên cổ bình có một hoặc vài vạch cho biết ở nhiệt độ xác định nếu đổ chất lỏng vào bình đến vạch thì thể tích chất lỏng trong bình cho đến vạch là thể tích tương ứng với thể tích đã ghi trên bình.

Người ta thường sản xuất các bình định mức 1 lít, 500,0 mL; 250,0 mL; 200,0 mL; 100,0 mL; 50,0 mL; 25,0 mL; 10,0 mL và 5,0 mL.

Bình định mức thường dùng để pha chế các dung dịch có nồng độ chính xác. Người ta cho chất lỏng hoặc chất rắn có khối lượng xác định vào bình và thêm dần nước (hoặc dung môi) vào độ 2/3 thể tích bình và lắc tròn đều bình để hoà tan hoàn toàn chất tan và sau khi đã cân bằng nhiệt độ thì thêm dần nước (hoặc dung môi) cho đến cách vạch định mức chừng 1 mL. Dùng ống nhỏ giọt thêm từng giọt dung dịch cho đến vạch.



Hình 1.3. Bình định mức

Để không mắc sai số khi quan sát phải để mắt ở cùng mặt phẳng ngang với vạch và thêm nước (dung môi) cho đến khi mặt khum (mặt lõm) của chất lỏng tiếp xúc với mặt phẳng ngang của vạch. Sau đó đậy nút nhám và lắc đều để chất lỏng trong bình được trộn đều.

1.8. Kiểm tra độ chính xác của các dụng cụ đo thể tích

Các dụng cụ đo thể tích dòi hỏi độ chính xác cao như pipet, buret, bình định mức phải được kiểm tra độ chính xác.

Nguyên tắc chung để kiểm tra thể tích các dụng cụ đo thể tích là cân lượng nước nguyên chất chiếm bởi thể tích của các dụng cụ đó ở nhiệt độ kiểm tra. Cũng có thể kiểm tra bằng cách so sánh thể tích của dụng cụ đo với thể tích của một dụng cụ khác đã được chuẩn hoá. Tuy nhiên, cách cân vẫn là tốt hơn cả.

Cách kiểm tra: rửa sạch dụng cụ đo thể tích bằng các dung dịch rửa khác nhau, tráng lại bằng nước cất nhiều lần. Đặt dụng cụ cần kiểm tra và nước cất trong phòng cân một thời gian để thiết lập cân bằng nhiệt độ giữa nước và không khí trong phòng cân. Nhiệt độ của phòng cân và nhiệt độ của nước phải được đo bằng nhiệt kế chính xác và có sai số $\pm 0,1^0C$. Lấy một thể tích xác định nước nguyên chất bằng dụng cụ đo thể tích cần kiểm tra. Cân khối lượng nước ở nhiệt độ phòng, đối chiếu với bảng khối lượng riêng của nước ở các nhiệt độ (trong không khí) ta có thể tính chính xác thể tích của chất lỏng đã lấy - thể tích của dụng cụ đo.

BÀI 2: XÁC ĐỊNH KHỐI LƯỢNG NƯỚC KẾT TINH TRONG CÁC TINH THỂ NGẬM NƯỚC

2.1. Cơ sở lí thuyết

Nước kết tinh là nước có trong cấu tạo các tinh thể của một số chất, thường được gọi là các tinh thể ngậm nước. Lượng nước kết tinh trong đó đều ứng với một công thức xác định. Ví dụ: $BaCl_2.2H_2O$; $CuSO_4.5H_2O$; $H_2C_2O_4.2H_2O$ ... Nếu để các tinh thể ngậm nước trong các bình kín, không có hơi nước nó sẽ phân huỷ một phần thành tinh thể khan tương ứng và hơi nước. Tuy nhiên, nó chỉ phân huỷ cho tới khi áp suất hơi nước trong bình đạt tới một giá trị xác định, ở một nhiệt độ nhất định gọi là áp suất hơi của tinh thể ngậm nước. Khi đó có một cân bằng động. Ví dụ:

$$BaCl_2.2H_2O \rightarrow BaCl_2.H_2O + H_2O_{hơi}$$

$$BaCl_2.H_2O \rightarrow BaCl_2 + H_2O$$

Ở nhiệt độ nhất định các tinh thể ngậm nước khác nhau đều có áp suất hơi khác nhau. Ở các nhiệt độ khác nhau thì áp suất hơi của một chất cũng khác nhau:

Tinh thể	Áp suất hơi ở 25^0C	40^0C (mmHg)	50^0C (mmHg)	80^0C (mmHg)	100^0C (mmHg)
$Na_2SO_4.\ 10H_2O$	27 (mmHg)				
$CuSO_4.5H_2O$	12,5 (mmHg)				
$BaCl_2.2H_2O$	2,5 (mmHg)	3,8	30,15	52,50	271,30

Khi đun nóng các tinh thể ngậm nước đều bị phân huỷ cho nước thoát ra. Vì vậy trong nhiều trường hợp, có thể dùng phương pháp chưng cất để xác định thành phần nước kết tinh (*$BaCl_2$ mất nước hoàn toàn ở nhiệt độ 130^0 C*).

2.2. Cách tiến hành

Xác định lượng nước kết tinh trong $BaCl_2.2H_2O$

2.2.1. Xác định khối lượng tinh thể ngậm nước

Rửa sạch chén cân và nắp chén sấy khô trong 30 phút ở nhiệt độ $125 \div 130^0C$. Lấy chén và nắp để vào bình hút ẩm cho nguội đến nhiệt độ phòng. Cân chính xác khối lượng chén cân và nắp chén trên cân phân tích ta được khối lượng m_1. Cho một lượng khoảng 1,4 - 1,5 g $BaCl_2.2H_2O$ (hoặc các tinh thể ngậm nước khác) vào chén cân. Sau đó cân lại chính xác trên cân phân tích, ta sẽ được khối lượng m_2. Khối lượng $BaCl_2.2H_2O$ sẽ là $(m_2 - m_1)$.

2.2.2. Xác định khối lượng nước có trong tinh thể ngậm nước

Đặt chén cân có $BaCl_2.2H_2O$ (hoặc các tinh thể ngậm nước khác) trong tủ sấy, nắp để bên cạnh chén. Dùng giấy ghi kí hiệu của chén cân và đậy trên miệng chén cân. Sấy ở nhiệt độ 125^0C (với $BaCl_2$) trong khoảng 90 phút. Dùng kẹp sắt lấy chén cân và nắp cân ra, đưa vào bình hút ẩm làm nguội đến nhiệt độ phòng. Lấy chén cân đậy nắp và cân chính xác khối lượng bằng cân phân tích. Ta được khối lượng m_3. Lại cho tiếp vào tủ sấy khoảng 30 phút nữa, sau đó, để nguội như trên và tiến hành cân lại chính xác trên cân phân tích được khối lượng m_4. Nếu m_3 và m_4 chênh lệch nhau 0,001g thì có nghĩa là nước kết tinh đã thoát ra hết. Nếu sai lệch lớn hơn 0,001g thì phải sấy tiếp 30 phút nữa, rồi lặp lại như trên cho đến khi giá trị 2 lần cân kế tiếp nhau chênh lệch nhau không quá 0,001g.

2.3. Cách tính toán

Trước khi sấy:

Khối lượng chén cân + nắp cân $= m_1$.

Khối lượng chén cân + nắp cân + $BaCl_2.2H_2O$ $= m_2$.

Vậy khối lượng $BaCl_2.2H_2O$ $= m_2 - m_1$.

Sau khi sấy:

Khối lượng chén cân + nắp cân + $BaCl_2$ $= m_4$.

Vậy khối lượng nước kết tinh = $m_2 - m_4$.

% khối lượng nước kết tinh là:

$$\frac{m_2 - m_4}{m_2 - m_1}.100\% = x\%$$

Theo lí thuyết:

cứ 244,2000 g $BaCl_2.2H_2O$ có 36,0300 g H_2O.

100,0000 g ------------ có y g H_2O

% khối lượng nước kết tinh theo lí thuyết là:

$$y = 14,75\%$$

Sai số tuyệt đối là:

$$x\% - y\% = x - 14,75 = z\%$$

Sai số tương đối là:

$$\frac{z\%}{14,75\%}.100\% = t\%.$$

Sai số này do phép cân gây ra.

Khi làm thí nghiệm thật chính xác thì sai số tuyệt đối của phép phân tích phải không được lớn hơn ± 0,05% ($z \leq \pm 0,05$).

BÀI 3: XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH AXIT CLOHIĐRIC BẰNG DUNG DỊCH BORAC

3.1. Cơ sở lí thuyết

Các dung dịch axit HCl, HNO_3, ... khi pha loãng từ dung dịch đặc có nồng độ chưa xác định. Vì vậy cần chuẩn độ xác định nồng độ chính xác các dung dịch axit này bằng các dung dịch bazơ chuẩn. Thường người ta dùng các chất gốc như $Na_2B_4O_7$; Na_2CO_3... để pha dung dịch chuẩn từ lượng cân và dùng nó xác định nồng độ của các dung dịch axit. Sở dĩ như vậy là do các chất $Na_2B_4O_7.10H_2O$ và $Na_2CO_3.10H_2O$ khi pha thành dung dịch tạo ra môi trường kiềm:

$$Na_2B_4O_7 \rightarrow 2Na^+ + B_4O_7^{2-} \quad (3.1)$$

$$B_4O_7^{2-} + 7H_2O \rightleftarrows 2OH^- + 4H_3BO_3 \quad (3.2)$$

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} \quad (3.3)$$

$$CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 2OH^- + (H_2O + CO_2) \quad (3.4)$$

Nên các dung dịch này có thể chuẩn độ được các axit mạnh như HCl:

$$Na_2B_4O_7 + 5H_2O + 2HCl \rightarrow 2NaCl + 4H_3BO_3 \quad (3.5)$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2 \quad (3.6)$$

Tại điểm tương đương các axit yếu quyết định môi trường, nên có $pH_{td} < 7$

Đối với phương trình (3.5) nếu coi H_3BO_3 có nồng độ 0,1M thì:

$$pH_{TD} = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_a = \frac{9,24}{2} + 0,5 = 5,12 \quad (3.7)$$

Đối với phương trình (3.6) nếu coi $H_2O + CO_2$ có nồng độ 0,1M thì:

$$pH_{TD} = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_a = \frac{7,02}{2} + 0,5 = 4,01 \quad (3.8)$$

Trong các phép chuẩn độ theo (3.5) và (3.6) có thể dùng chất chỉ thị là metyl da cam (pT = 4) và metyl đỏ (pT = 5,5); không dùng được phenolphtalein (pT = 9) và quỳ (pT = 7) vì sự thay đổi màu nằm ngoài vùng bước nhảy pH.

Trong thực tế, ta pha dung dịch chuẩn $Na_2B_4O_7$ từ tinh thể $Na_2B_4O_7.10H_2O$; pha dung dịch chuẩn Na_2CO_3 từ tinh thể $Na_2CO_3.10H_2O$ và pha dung dịch HCl từ dung dịch HCl đặc 35% sau đó chuẩn độ lại dung dịch HCl bằng các dung dịch chuẩn bazơ đã pha.

Ở phản ứng (3.5):

$$\text{Đương lượng gam của } Na_2B_4O_7.10H_2O = \frac{M_{Na_2B_4O_7.10H_2O}}{2} \quad (3.9)$$

$$C_{N(Na_2B_4O_7)} = 2.C_{M(Na_2B_4O_7)} \quad (3.10)$$

Ở phản ứng (3.6):

$$\text{Đương lượng gam của } Na_2CO_3.10H_2O = \frac{M_{Na_2CO_3.10H_2O}}{2} \quad (3.11)$$

$$C_{N(Na_2CO_3)} = 2.C_{M(Na_2CO_3)} \quad (3.12)$$

Ở phản ứng (3.5) và (3.6):

$$\text{Đương lượng gam của HCl} = \frac{M_{HCl}}{1} \quad (3.13)$$

$$C_{N(HCl)} = C_{M(HCl)} \quad (3.14)$$

3.2. Cách tiến hành

3.2.1. Pha dung dịch Borac chuẩn từ $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (M = 381,4 g/mol)

Để pha 1 lít dung dịch $Na_2B_4O_7$ 0,05M thì khối lượng $Na_2B_4O_7.10H_2O$ cần lấy là:

$$m_{Na_2B_4O_7.10H_2O} = n_{Na_2B_4O_7.10H_2O}.M_{Na_2B_4O_7.10H_2O} = 0{,}05.381{,}4 = 19{,}07 \text{ (g)}$$

Cách pha 250 mL $Na_2B_4O_7$: Tiến hành cân chính xác cốc cân trên cân phân tích ta được khối lượng là m_1 g. Thêm vào đó một lượng $Na_2B_4O_7.10H_2O$

(khoảng 4,7 g) và cân lại chính xác trên cân phân tích ta được khối lượng m_2 g. Đưa toàn bộ khối lượng Borac vào bình định mức 250,0 mL qua phễu (*không được để rơi ra ngoài một lượng nhỏ nào*). Dùng bình tia có nước cất để chuyển toàn bộ các hạt nhỏ Borac bám ở chén cân đưa vào bình định mức. Thêm khoảng 50 mL nước cất đã đun nóng, lắc đều để hoà tan lượng Borac có trong bình định mức, làm lạnh từ từ để dung dịch trong bình định mức nguội đến nhiệt độ phòng (khoảng 15 phút). Thêm nước cất vào cho đến vạch của bình định mức. Đậy nút, lắc đều. Nồng độ chính xác của dung dịch $Na_2B_4O_7$ được tính theo khối lượng $Na_2B_4O_7.10H_2O$ đã cân, ghi với 4 chữ số có nghĩa (xem mục 3.3.1).

3.2.2. Pha dung dịch HCl từ dung dịch HCl 35% (d=1,19 g/mL)

Pha dung dịch HCl từ dung dịch HCl đặc 35%.

Giả sử pha 1 lít dung dịch HCl 0,1 M thì khối lượng HCl nguyên chất cần lấy là: $0,1.M_{HCl} = 3,65$ g.

Cứ 100g dung dịch HCl 35% có 35 g HCl nguyên chất

Cần x g ←------------------------ 3,65 g------------------

Khối lượng dung dịch đặc HCl 35% cần lấy là: $\frac{100.3,65}{35} = 10,4286\,(g)$

Thể tích dung dịch HCl đặc 35% (d = 1,19 g/mL) cần lấy là:

$$\frac{10,4286}{1,19} = 8,76\,(mL)$$

Dùng pipet, lấy khoảng 8,8 mL dung dịch HCl 35% (d = 1,19g/mL) đưa vào bình 1 lít, thêm nước cất đến 1 lít, lắc đều ta sẽ được dung dịch HCl có nồng độ ≈ 0,1M. Vì HCl không phải là chất gốc, nên dung dịch HCl sau khi pha xong phải được xác định lại nồng độ bằng dung dịch bazơ chuẩn.

Trường hợp ta cần pha các thể tích dung dịch lớn hay nhỏ hơn 1 lít thì chỉ việc nhân, chia các giá trị đã tính được ở trên.

3.2.3. Chuẩn độ dung dịch HCl bằng dung dịch chuẩn Borac

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch Borac vào eclen, thêm vào 3 giọt metyl da cam, lúc này dung dịch có màu vàng rơm.

Tráng buret bằng dung dịch HCl, sau đó nạp đầy dung dịch HCl vào buret và điều chỉnh để mặt lõm của dung dịch HCl ngang vạch số 0 trên buret *(chú ý không để bọt khí còn lại ở phần dưới khoá buret).*

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu vàng rơm sang màu đỏ da cam thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1 mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là: V_2, V_3...mL (*chỉ những giá trị có sự sai lệch ≤ ± 0,1 mL thì mới được lấy để tính giá trị trung bình).*

3.3. Cách tính toán

3.3.1. Tính nồng độ của dung dịch $Na_2B_4O_7$

$$n_{Na_2B_4O_7.10H_2O} = \frac{m_{Na_2B_4O_7.10H_2O}}{M_{Na_2B_4O_7.10H_2O}} = \frac{m_2 - m_1}{381,4} \qquad (3.15)$$

$$C_M = \frac{n_{Na_2B_4O_7.10H_2O}}{V\text{ (lít)}} \qquad (3.16)$$

Dựa vào công thức (3.15) và (3.16), biết thể tích Borac đã pha ta sẽ tính được nồng độ chính xác của dung dịch $Na_2B_4O_7$.

$$T_{Na_2B_4O_7} = \frac{C_{N(Na_2B_4O_7)}.\text{Đương lượng gam }(Na_2B_4O_7)}{1000} \qquad (3.17)$$

Dựa vào (3.9); (3.10) và (3.17) sẽ tính được độ chuẩn của dung dịch $Na_2B_4O_7$.

3.3.2. Tính nồng độ của dung dịch HCl

Tính thể tích HCl đã dùng khi chuẩn độ với Borac

Nếu $V_{1(HCl)} = V_{2(HCl)}$ hoặc $V_{1(HCl)} = V_{3(HCl)}$ thì $V_{HCl} = V_{1(HCl)}$ (hai lần chuẩn có thể tích dung dịch chuẩn độ trùng nhau thì lấy giá trị thể tích của hai lần chuẩn đó).

Nếu $V_{1(HCl)} \neq V_{2(HCl)} \neq V_{3(HCl)}$ (sai khác ≤ ± 0,1 mL) thì tính thể tích trung bình của dung dịch HCl đã chuẩn độ:

$$\overline{V}_{HCl} = \frac{V_{1(HCl)} + V_{2(HCl)} + V_{3(HCl)}}{3} \text{ (mL)} \quad (3.18)$$

Tính nồng độ dung dịch HCl

Áp dụng quy tắc dương lượng:

$$C_{N(Na_2B_4O_7)}.V_{Na_2B_4O_7} = C_{N(HCl)}.\overline{V}_{HCl} \quad (3.19)$$

Từ (3.10) và (3.14) $\Rightarrow 2.C_{M(Na_2B_4O_7)}.V_{Na_2B_4O_7} = C_{M(HCl)}.\overline{V}_{HCl}$

Trong đó: $C_{N(Na_2B_4O_7)}$ và $C_{M(Na_2B_4O_7)}$ là nồng độ dương lượng và nồng độ mol của dung dịch Borac; $V_{Na_2B_4O_7}$ là thể tích dung dịch Borac đã lấy (mL); $C_{N(HCl)}$ và $C_{M(HCl)}$ là nồng độ dương lượng và nồng độ mol của dung dịch HCl; $\overline{V}_{HCl}$ là thể tích trung bình (mL) của HCl đã chuẩn độ Borac;

Từ (3.19) $\Rightarrow C_{N(HCl)} = \dfrac{C_{N(Na_2B_4O_7)}.V_{Na_2B_4O_7}}{\overline{V}_{HCl}}$

$$\text{hay } C_{M(HCl)} = \frac{2.C_{M(Na_2B_4O_7)}.V_{Na_2B_4O_7}}{\overline{V}_{HCl}} \quad (3.20)$$

$$T_{HCl} = \frac{C_{N(HCl)}.\text{Đương lượng gam (HCl)}}{1000} \quad (3.21)$$

Dựa vào công thức (3.13); (3.14) và (3.21) sẽ tính được độ chuẩn của dung dịch HCl.

BÀI 4: XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH ĐƠN AXIT MẠNH VÀ ĐƠN AXIT YẾU BẰNG DUNG DỊCH BAZƠ

4.1. Cơ sở lí thuyết

Kiềm ở trạng thái rắn hay dung dịch đều có phản ứng với CO_2 trong không khí:

$$CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 \qquad (4.1)$$

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \qquad (4.2)$$

Vì vậy dung dịch NaOH khi pha được có nồng độ chưa chính xác, muốn dùng nó làm dung dịch chuẩn để xác định nồng độ các axit thì phải xác định lại nồng độ của NaOH bằng dung dịch axit chuẩn. Thường dùng dung dịch chuẩn của axit oxalic $H_2C_2O_4$ hay dung dịch chuẩn của axit tactric $H_2C_4H_4O_6$ vì bản thân các axit này là những chất gốc.

Nếu dùng dung dịch chuẩn là axit oxalic thì phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O \qquad (4.3)$$

Sau đó mới dùng dung dịch NaOH này để chuẩn độ HCl và CH_3COOH:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \qquad (4.4)$$

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O \qquad (4.5)$$

Vì phản ứng (4.3) và (4.5) có $pH_{TĐ} \geq 7$, nên dùng chất chỉ thị là phenolphtalein, chuẩn từ dung dịch không màu đến dung dịch xuất hiện màu hồng (NaOH để trên buret).

Trong thực tế, ta pha dung dịch $H_2C_2O_4$ từ tinh thể $H_2C_2O_4.2H_2O$; pha dung dịch NaOH từ tinh thể NaOH và pha dung dịch HCl từ dung dịch HCl đặc 35%.

Ở phản ứng (4.3):

Đương lượng gam của $H_2C_2O_4.2H_2O = \frac{M_{H_2C_2O_4.2H_2O}}{2}$ (4.6)

$$C_{N(H_2C_2O_4)} = 2.C_{M(H_2C_2O_4)} \quad (4.7)$$

Ở phản ứng (4.4) đương lượng gam của $HCl = \frac{M_{HCl}}{1}$ (4.8)

$$C_{N(HCl)} = C_{M(HCl)} \quad (4.9)$$

Ở phản ứng (4.5):

Đương lượng gam của $CH_3COOH = \frac{M_{CH_3COOH}}{1}$ (4.10)

$$C_N(CH_3COOH) = C_M(CH_3COOH) \quad (4.11)$$

Ở phản ứng (4.3); (4.4) và (4.5):

Đương lượng gam của $NaOH = \frac{M_{NaOH}}{1}$ (4.12)

$$C_{N(NaOH)} = C_{M(NaOH)} \quad (4.13)$$

4.2. Cách tiến hành

4.2.1. Pha dung dịch NaOH

Để pha 1 lít dung dịch NaOH 0,1M thì khối lượng NaOH cần lấy là:

$$m_{NaOH} = n_{NaOH} .M_{NaOH} = 0,1.40 = 4,0 \text{ (g)}.$$

Dùng cân kĩ thuật cân khoảng 4,0 g NaOH rắn (vì NaOH hút nước rất mạnh và nồng độ của dung dịch NaOH thu được chưa chính xác và vẫn phải xác định lại sau khi pha nên chỉ cần cân trên cân kĩ thuật), đưa vào bình 1 lít, thêm khoảng 200 mL nước cất lắc đều để các tinh thể NaOH tan hết. Thêm nước cất cho đến 1 lít được dung dịch NaOH có nồng độ ≈ 0,1M. Sau đó chuẩn độ lại nồng độ chính xác của dung dịch NaOH bằng dung dịch axit oxalic chuẩn.

4.2.2. Pha dung dịch HCl từ dung dịch HCl 35% (xem mục 3.2.2)

4.2.3. Pha dung dịch axit oxalic chuẩn từ $H_2C_2O_4$. $2H_2O$

Để pha 1 lít dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,05M thì khối lượng $H_2C_2O_4.2H_2O$ cần lấy là:

$$m_{H_2C_2O_4.2H_2O} = n_{H_2C_2O_4.2H_2O}.M_{H_2C_2O_4.2H_2O} = 0,05.126 = 6,3 \text{ (g)}.$$

Cách pha 250 mL $H_2C_2O_4$: Tiến hành cân chính xác cốc cân trên cân phân tích ta được khối lượng là m_1 g. Thêm vào đó một lượng $H_2C_2O_4.2H_2O$ (khoảng 1,5 g) và cân lại chính xác trên cân phân tích ta được khối lượng m_2 g, cho toàn bộ khối lượng axit oxalic vào bình định mức 250,0 mL qua phễu (*không được để rơi ra ngoài một lượng nhỏ nào*). Dùng bình tia nước cất để chuyển toàn bộ các hạt nhỏ axit oxalic bám ở chén cân đưa vào bình định mức. Thêm khoảng 50 mL nước cất, lắc đều để các tinh thể axit oxalic tan hết. Thêm nước cất vào cho đến vạch của bình định mức. Đậy nút, lắc đều. Nồng độ chính xác của dung dịch $H_2C_2O_4$ được tính theo khối lượng $H_2C_2O_4.2H_2O$ đã cân (xem mục 4.3.1).

4.2.4. Chuẩn độ dung dịch NaOH bằng dung dịch $H_2C_2O_4$

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch $H_2C_2O_4$ cho vào eclen, thêm vào 5 giọt phenolphatlein, lúc này dung dịch không màu.

Tráng buret bằng dung dịch NaOH sau đó nạp đầy dung dịch NaOH vào buret và điều chỉnh để mặt lõm của dung dịch NaOH ngang vạch số 0 trên buret (*Chú ý không để bọt khí còn lại ở phần dưới khoá buret*).

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NaOH từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch xuất hiện màu hồng thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là: V_1 mL. Lặp lại phép chuẩn độ $2 \div 3$ lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ, kí hiệu là: V_2, V_3 ...mL .

4.2.5. Chuẩn độ dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch HCl cho vào eclen, thêm vào 5 giọt phenolphatlein, lúc này dung dịch không màu.

Nạp đầy dung dịch NaOH vào buret và điều chỉnh để mặt lõm của dung dịch NaOH ngang vạch số 0 trên buret.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ dung dịch NaOH từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch xuất hiện màu hồng thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1' mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ, kí hiệu là: V_2', V_3'... mL.

4.2.6. Chuẩn độ dung dịch CH_3COOH bằng dung dịch NaOH

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch CH_3COOH cho vào eclen, thêm vào 5 giọt phenolphtalein, lúc này dung dịch không màu.

Nạp đầy dung dịch NaOH vào buret và điều chỉnh để mặt lõm của dung dịch NaOH ngang vạch số 0 trên buret.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NaOH từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch xuất hiện màu hồng thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là: V_1'' mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ, kí hiệu là: V_2'', V_3''... mL.

4.3. Cách tính toán

4.3.1. Tính nồng độ của dung dịch $H_2C_2O_4$

$$n_{H_2C_2O_4.2H_2O} = \frac{m_{H_2C_2O_4.2H_2O}}{M_{H_2C_2O_4.2H_2O}} = \frac{m_2 - m_1}{126} \quad (4.14)$$

$$C_{M(H_2C_2O_4.2H_2O)} = \frac{n_{H_2C_2O_4.2H_2O}}{V\ (\text{lít})} \quad (4.15)$$

Dựa vào công thức (4.15), biết thể tích axit oxalic đã pha, ta sẽ tính được nồng độ của dung dịch $H_2C_2O_4$.

$$T_{H_2C_2O_4.2H_2O} = \frac{C_{N(H_2C_2O_4.2H_2O)}.\text{Đương lượng gam}\ (H_2C_2O_4.2H_2O)}{1000} \quad (4.16)$$

Dựa vào công thức (4.6); (4.7) và (4.16) sẽ tính được độ chuẩn của dung dịch $H_2C_2O_4$.

4.3.2. Tính nồng độ của dung dịch NaOH

– Tính thể tích NaOH đã dùng khi chuẩn độ với $H_2C_2O_4$

$$\overline{V}_{I(NaOH)} = \frac{V_{1(NaOH)} + V_{2(NaOH)} + V_{3(NaOH)}}{3} \text{ (mL)} \quad (4.17)$$

– Tính nồng độ dung dịch NaOH

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(H_2C_2O_4)}.V_{H_2C_2O_4} = C_{N(NaOHl)}.\overline{V}_{I(NaOH)}$$

Từ (4.7) và (4.13) $\Rightarrow 2.C_{M(H_2C_2O_4)}.V_{H_2C_2O_4} = C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{I(NaOH)}$ (4.18)

Trong đó: $C_{N(H_2C_2O_4)}$ và $C_{M(H_2C_2O_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $H_2C_2O_4$; $V_{H_2C_2O_4}$ là thể tích dung dịch $H_2C_2O_4$ đã lấy (mL); $C_{N(NaOH)}$ và $C_{M(NaOH)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch NaOH; $\overline{V}_{I(NaOH)}$ là thể tích trung bình của NaOH đã chuẩn độ (mL).

Từ (4.18) $\Rightarrow C_{N(NaOH)} = \dfrac{C_{N(H_2C_2O_4)}.V_{H_2C_2O_4}}{\overline{V}_{I(NaOH)}}$

$$\text{hay} \quad C_{M(NaOH)} = \frac{2.C_{M(H_2C_2O_4)}.V_{H_2C_2O_4}}{\overline{V}_{I(NaOH)}} \quad (4.19)$$

$$T_{NaOH} = \frac{C_{N(NaOH)}.\text{Đương lượng gam (NaOH)}}{1000} \quad (4.20)$$

Dựa vào công thức (4.12); (4.13) và (4.20) sẽ tính được độ chuẩn của dung dịch NaOH.

4.3.3. Tính nồng độ của dung dịch HCl, dung dịch CH_3COOH

– Tính thể tích NaOH đã dùng khi chuẩn độ HCl

$$\overline{V}_{II(NaOH)} = \frac{V'_{1(NaOH)} + V'_{2(NaOH)} + V'_{3(NaOH)}}{3} \text{ (mL)} \quad (4.21)$$

– Tính thể tích NaOH đã dùng khi chuẩn độ CH_3COOH

$$\overline{V}_{III(NaOH)} = \frac{V''_{1(NaOH)} + V''_{2(NaOH)} + V''_{3(NaOH)}}{3}\ (mL) \qquad (4.22)$$

Tính nồng độ dung dịch HCl, dung dịch CH_3COOH

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(HCl)}.V_{HCl} = C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)} \qquad (4.23)$$

Từ (4.9) và (4.13) $\Rightarrow C_{M(HCl)}.V_{HCl} = C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)}$

$$C_{N(CH_3COOH)}.V_{CH_3COOH} = C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{III(NaOH)} \qquad (4.24)$$

Từ (4.11) và (4.13) $\Rightarrow C_{M(CH_3COOH)}.V_{CH_3COOH} = C_{M(NaOH)}.V_{III(NaOH)}$

Trong đó:

$C_{N(HCl)}$ và $C_{M(HCl)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch HCl; $C_{N(CH_3COOH)}$ và $C_{M(CH_3COOH)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch CH_3COOH; $C_{N(NaOH)}$ và $C_{M(NaOH)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch NaOH; V_{CH_3COOH} là thể tích dung dịch CH_3COOH đã lấy (mL); V_{HCl} là thể tích dung dịch HCl đã lấy (mL); $\overline{V}_{II(NaOH)}$ và $\overline{V}_{III(NaOH)}$ là thể tích trung bình của NaOH đã chuẩn độ HCl và CH_3COOH (mL).

Từ (4.23) $\Rightarrow C_{N(CH_3COOH)} = \dfrac{C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)}}{V_{CH_3COOH}}$

$$\text{hay } C_{M(CH_3COOH)} = \frac{C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)}}{V_{CH_3COOH}} \qquad (4.25)$$

Từ (4.24) $\Rightarrow C_{N(HCl)} = \dfrac{C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{III(NaOH)}}{V_{HCl}}$

$$\text{hay } C_{M(HCl)} = \frac{C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{III(NaOH)}}{V_{HCl}} \qquad (4.26)$$

BÀI 5: CHUẨN ĐỘ DUNG DỊCH ĐA AXIT, DUNG DỊCH HỖN HỢP ĐƠN AXIT MẠNH VÀ ĐA AXIT BẰNG DUNG DỊCH BAZƠ

5.1. Cơ sở lí thuyết

Dung dịch NaOH pha được không thể dùng làm dung dịch chuẩn ngay được vì nó không phải là chất gốc. Cần phải xác định lại nồng độ của NaOH bằng các dung dịch axit chuẩn như axit oxalic, axit tactric...

Axit H_3PO_4 là axit đa chức, trong dung dịch phân li theo từng nấc:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \quad (5.1)$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \quad (5.2)$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \quad (5.3)$$

Khi chuẩn độ bằng dung dịch NaOH cũng sẽ xảy ra theo từng nấc:

$$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O \quad (5.4)$$

$$2NaOH + H_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O \quad (5.5)$$

$$3NaOH + H_3PO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O \quad (5.6)$$

Ở phản ứng (5.4) đương lượng gam của $H_3PO_4 = \frac{M_{H_3PO_4}}{1}$ (5.7)

$$C_{N(H_3PO_4)} = C_{M(H_3PO_4)} \quad (5.8)$$

Ở phản ứng (5.5) đương lượng gam của $H_3PO_4 = \frac{M_{H_3PO_4}}{2}$ (5.9)

$$C_{N(H_3PO_4)} = 2.C_{M(H_3PO_4)} \quad (5.10)$$

Ở phản ứng (5.6) đương lượng gam của $H_3PO_4 = \frac{M_{H_3PO_4}}{3}$ (5.11)

$$C_{N(H_3PO_4)} = 3.C_{M(H_3PO_4)} \quad (5.12)$$

Ở phản ứng (5.4) $pH_{TD} \approx 4$, nên dùng metyl da cam làm chất chỉ thị. Ở phản ứng (5.5) $pH_{TD} \approx 8$, nên dùng phenolphtalein làm chất chỉ thị. Ở phản ứng (5.6) $pH_{TD} \approx 12$, nên không lựa chọn được chất chỉ thị phù hợp. Để chuẩn đến nấc thứ 3, lúc này người ta cho $CaCl_2$ dư vào dung dịch. Khi đó xảy ra phản ứng:

$$2H_3PO_4 + 3CaCl_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6HCl \quad (5.13)$$

Chuẩn độ lượng axit HCl sinh ra bằng NaOH với chỉ thị phenolphtalein, một cách gián tiếp ta xác định được nồng độ của H_3PO_4 đã chuẩn đến nấc thứ 3.

Ở các phản ứng (5.4); (5.5); (5.6) và (5.13):

$$\text{Đương lượng gam của NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{1} \quad (5.14)$$

$$C_{N(NaOH)} = C_{M(NaOH)} \quad (5.15)$$

5.2. Cách tiến hành

5.2.1. Pha dung dịch NaOH

(Xem mục 4.2.1)

5.2.2. Pha dung dịch axit oxalic chuẩn từ $H_2C_2O_4$. $2H_2O$

(Xem mục 4.2.3)

5.2.3. Chuẩn độ dung dịch NaOH bằng dung dịch $H_2C_2O_4$ chuẩn

(Xem mục 4.2.4)

5.2.4. Chuẩn độ dung dịch H_3PO_4 bằng dung dịch NaOH

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch H_3PO_4 cho vào eclen, thêm vào 3 giọt metyl da cam, lúc này dung dịch có màu da cam.

Nạp đầy dung dịch NaOH vào buret và điều chỉnh để mặt lõm của dung dịch NaOH ngang vạch số 0 trên buret.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NaOH từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu da cam sang màu vàng rơm thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ trên buret và kí hiệu là $V_{1,1}$ mL. *Đây là thể tích dung dịch NaOH dùng để chuẩn độ hết nấc thứ nhất của H_3PO_4*. Phương trình phản ứng của quá trình chuẩn độ hết nấc 1 như sau:

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O \qquad (5.16)$$

Tiếp tục thêm vào eclen 5 giọt phenolphtalein, lúc này dung dịch có màu vàng rơm. Tiến hành chuẩn độ tiếp bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ dung dịch NaOH từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch từ màu vàng rơm chuyển sang màu hồng đỏ thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ trên buret và kí hiệu là $V_{1,2}$ mL. *Đây là thể tích dung dịch NaOH dùng để chuẩn độ hết nấc thứ hai của H_3PO_4.*

Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần, ghi thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ: $V_{2,1}$; $V_{2,2}$; $V_{3,1}$; $V_{3,2}$...mL. Lấy thể tích trung bình của dung dịch NaOH qua các lần chuẩn độ và kí hiệu là: $\overline{V}_I$; $\overline{V}_{II}$.

Sơ đồ V_{NaOH} chuẩn độ dung dịch axit H_3PO_4



Trong đó: đoạn OA = $V_{1,1}$ là thể tích dung dịch NaOH để chuẩn đến nấc 1 của H_3PO_4 ở lần chuẩn thứ nhất ($H_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4$); đoạn AB = $V_{1,2}$ là thể tích dung dịch NaOH để chuẩn từ nấc thứ 1 đến nấc thứ 2 của H_3PO_4 ở lần chuẩn thứ nhất (từ NaH_2PO_4 đến Na_2HPO_4).

Phương trình phản ứng của quá trình chuẩn độ từ nấc 1 đến nấc 2 như sau:

$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O \qquad (5.17)$$

Thể tích dung dịch NaOH để chuẩn đến nấc thứ 2 của H_3PO_4 ở lần chuẩn thứ nhất (từ H_3PO_4 đến Na_2HPO_4) sẽ là:

$$V_{1,1} + V_{1,2}$$

5.2.5. Chuẩn độ dung dịch hỗn hợp các axit HCl và H_3PO_4 bằng dung dịch NaOH

Nạp đầy dung dịch NaOH vào buret và điều chỉnh để mặt lõm của dung dịch NaOH ngang vạch số 0 trên buret.

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch hỗn hợp HCl + H_3PO_4 cho vào eclen, thêm vào khoảng 5 giọt metyl da cam, lúc này dung dịch có màu da cam.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ dung dịch NaOH từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu da cam sang màu vàng rơm thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ trên buret và kí hiệu là $V'_{1,1}$ mL. *Đây là thể tích dung dịch NaOH dùng để chuẩn hết toàn bộ lượng axit HCl có trong dung dịch và hết nấc 1 của axit H_3PO_4.*

Tiếp tục thêm vào eclen 5 giọt phenolphtalein, lúc này dung dịch có màu vàng rơm.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ dung dịch NaOH từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu vàng rơm sang màu hồng đỏ thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ trên buret và kí hiệu là $V'_{1,2}$ mL. *Đây là thể tích dung dịch NaOH dùng để chuẩn hết nấc 2 của axit H_3PO_4.*

Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần, ghi thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ và kí hiệu là: $V'_{2,1}$; $V'_{2,2}$; $V'_{3,1}$; $V'_{3,2}$ ...mL. Lấy thể tích trung bình của dung dịch NaOH qua các nấc chuẩn độ và kí hiệu là: $\overline{V'}_{I}$; $\overline{V'}_{II}$.

Sơ đồ V_{NaOH} chuẩn độ dung dịch hỗn hợp axit HCl và H_3PO_4



Trong đó: đoạn OA = $V'_{1,1}$ là V_{NaOH} để chuẩn hết HCl và nấc 1 của H_3PO_4; đoạn AB = $V'_{1,2}$ là V_{NaOH} để chuẩn từ nấc thứ 1 đến nấc thứ 2 của H_3PO_4 ở lần chuẩn thứ nhất (từ NaH_2PO_4 đến Na_2HPO_4).

Thể tích dung dịch NaOH để chuẩn HCl và đến nấc thứ 2 của H_3PO_4 ở lần chuẩn thứ nhất (từ H_3PO_4 đến Na_2HPO_4) sẽ là: $V'_{1,1} + V'_{1,2}$.

5.3. Cách tính toán

5.3.1.Tính nồng độ của dung dịch $H_2C_2O_4$

(Xem mục 4.3.1)

5.3.2. Tính nồng độ của dung dịch NaOH

(Xem mục 4.3.2)

5.3.3. Tính nồng độ của dung dịch H_3PO_4

– Tính thể tích NaOH đã dùng khi chuẩn độ với H_3PO_4 đến nấc 1

$$\overline{V}_{I(NaOH)} = \frac{V_{1.1} + V_{2.1} + V_{3.1}}{3} (mL) \qquad (5.18)$$

– Tính nồng độ dung dịch H_3PO_4 ở nấc thứ nhất (từ H_3PO_4 đến NaH_2PO_4)

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(H_3PO_4)}.V_{H_3PO_4} = C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{I(NaOH)} \qquad (5.19)$$

Từ (5.8) và (5.15) $\Rightarrow C_{M(H_3PO_4)}.V_{H_3PO_4} = C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{I(NaOH)}$

Trong đó: $C_{N(H_3PO_4)}$ và $C_{M(H_3PO_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch H_3PO_4; $V_{H_3PO_4}$ là thể tích dung dịch H_3PO_4 đã lấy (mL); $C_{N(NaOH)}$ và $C_{M(NaOH)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch NaOH; $\overline{V}_{I(NaOH)}$ là thể tích trung bình của NaOH đã chuẩn độ H_3PO_4 đến nấc thứ nhất (mL).

Từ (5.19) $\Rightarrow C_{N(H_3PO_4)} = \dfrac{C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{I(NaOH)}}{V_{H_3PO_4}}$

$$\text{hay } C_{M(H_3PO_4)} = \frac{C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{I(NaOH)}}{V_{H_3PO_4}} \qquad (5.20)$$

– Tính thể tích NaOH đã dùng khi chuẩn độ với H_3PO_4 đến nấc 2 (từ H_3PO_4 đến Na_2HPO_4)

$$\overline{V}_{II(NaOH)} = \frac{(V_{1,1} + V_{1,2}) + (V_{2,1} + V_{2,2}) + (V_{3,1} + V_{3,2})}{3} (mL) \quad (5.21)$$

– Tính nồng độ dung dịch H_3PO_4

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(H_3PO_4)}.V_{H_3PO_4} = C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)} \quad (5.22)$$

Từ (5.10) và (5.15) $\Rightarrow 2.C_{M(H_3PO_4)}.V_{H_3PO_4} = C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)}$

Trong đó: $C_{N(H_3PO_4)}$ và $C_{M(H_3PO_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch H_3PO_4; $V_{H_3PO_4}$ là thể tích dung dịch H_3PO_4 đã lấy (mL); $C_{N(NaOH)}$ và $C_{M(NaOH)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch NaOH; $\overline{V}_{II(NaOH)}$ là thể tích trung bình của NaOH đã chuẩn độ H_3PO_4 đến nấc thứ hai (mL).

Từ (5.22) $\Rightarrow C_{N(H_3PO_4)} = \dfrac{C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)}}{V_{H_3PO_4}}$

$$\text{hay } C_{M(H_3PO_4)} = \frac{C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)}}{2.V_{H_3PO_4}} \quad (5.23)$$

5.3.4. Tính nồng độ của dung dịch HCl và H_3PO_4 trong hỗn hợp

– Tính thể tích NaOH đã dùng khi chuẩn độ hết HCl và H_3PO_4 đến nấc 1

$$\overline{V}'_{I(NaOH)} = \frac{V'_{1,1} + V'_{2,1} + V'_{3,1}}{3} (mL) \quad (5.24)$$

– Tính thể tích NaOH đã dùng khi chuẩn độ H_3PO_4 đến nấc 2

$$\overline{V}'_{II(NaOH)} = \frac{(2V'_{1,2}) + (2V'_{2,2}) + (2V'_{3,2})}{3} (mL) \quad (5.25)$$

$\Rightarrow$ Thể tích NaOH đã dùng khi chuẩn độ hết HCl là:

$$\overline{V}_{III(NaOH)} = \frac{(V'_{1.1} - V'_{1.2}) + (V'_{2.1} - V'_{2.2}) + (V'_{3.1} - V'_{3.2})}{3} \text{ (mL)} \quad (5.26)$$

– Tính nồng độ dung dịch HCl và H_3PO_4 trong hỗn hợp

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(H_3PO_4)}.V_{HCl+H_3PO_4} = C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)} \quad (5.27)$$

Từ (5.10) và (5.15) $\Rightarrow 2.C_{M(H_3PO_4)}.V_{HCl+H_3PO_4} = C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)}$

$$C_{N(HCl)}.V_{HCl+H_3PO_4} = C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{III(NaOH)} \quad (5.28)$$

Từ (4.9) và (5.15) $\Rightarrow C_{M(HCl)}.V_{HCl+H_3PO_4} = C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{III(NaOH)}$

Trong đó: $C_{N(H_3PO_4)}$ và $C_{M(H_3PO_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch H_3PO_4; $V_{HCl+H_3PO_4}$ là thể tích dung dịch hỗn hợp HCl và H_3PO_4 đã lấy (mL); $C_{N(NaOH)}$ và $C_{M(NaOH)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch NaOH; $\overline{V}_{II(NaOH)}$ là thể tích trung bình của NaOH đã chuẩn độ H_3PO_4 đến nấc thứ hai (mL); $\overline{V}_{III(NaOH)}$ là thể tích trung bình của NaOH đã chuẩn độ HCl (mL).

Từ (5.27) $\Rightarrow C_{N(H_3PO_4)} = \dfrac{C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)}}{V_{HCl+H_3PO_4}}$

$$\text{hay } C_{M(H_3PO_4)} = \frac{C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{II(NaOH)}}{2.V_{HCl+H_3PO_4}} \quad (5.29)$$

Từ (5.28) $\Rightarrow C_{N(HCl)} = \dfrac{C_{N(NaOH)}.\overline{V}_{III(NaOH)}}{V_{HCl+H_3PO_4}}$

$$\text{hay } C_{M(HCl)} = \frac{C_{M(NaOH)}.\overline{V}_{III(NaOH)}}{V_{HCl+H_3PO_4}} \quad (5.30)$$

BÀI 6: CHUẨN ĐỘ DUNG DỊCH ĐA BAZƠ, DUNG DỊCH HỖN HỢP ĐƠN BAZƠ MẠNH VÀ ĐA BAZƠ BẰNG DUNG DỊCH AXIT

6.1. Cơ sở lí thuyết

Các dung dịch Na_2CO_3 và dung dịch hỗn hợp NaOH, Na_2CO_3 đều là các dung dịch bazơ nên có thể dùng dung dịch axit mạnh để chuẩn độ.

Axit thường được dùng trong trường hợp này là dung dịch chuẩn HCl

Các phương trình phản ứng xảy ra khi chuẩn độ Na_2CO_3 bằng dung dịch HCl:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O \qquad (6.1)$$

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl \qquad (6.2)$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O \qquad (6.3)$$

Hoặc $NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$ (6.4)

Ở phản ứng (6.1) đương lượng gam của NaOH $= \frac{M_{NaOH}}{1}$ (6.5)

$$C_{N(NaOH)} = C_{M(NaOH)} \qquad (6.6)$$

Ở phản ứng (6.2) đương lượng gam của $Na_2CO_3 = \frac{M_{Na_2CO_3}}{1}$ (6.7)

$$C_{N(Na_2CO_3)} = C_{M(Na_2CO_3)} \qquad (6.8)$$

Ở phản ứng (6.3) đương lượng gam của $Na_2CO_3 = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2}$ (6.9)

$$C_{N(Na_2CO_3)} = 2.C_{M(Na_2CO_3)} \qquad (6.10)$$

Từ phản ứng (6.1) đến (6.4) thì đương lượng gam của HCl $= \frac{M_{HCl}}{1}$ (6.11)

$$C_{N(HCl)} = C_{M(HCl)} \quad (6.12)$$

Phản ứng (6.1) có $pH_{TĐ} \approx 7$, vì vậy có thể dùng chất chỉ thị là phenolphtalein, chuẩn từ màu hồng đến không màu. Phản ứng (6.2) có $pH_{TĐ} \approx 8,31$, vì vậy có thể dùng chất chỉ thị là phenolphtalein, chuẩn từ màu hồng đến không màu. Phản ứng (6.3) có $pH_{TĐ} \approx 4$, như vậy có thể dùng chất chỉ thị là metyl da cam, chuẩn độ từ màu vàng rơm đến đỏ da cam thì dừng chuẩn độ.

6.2. Cách tiến hành

6.2.1. Pha dung dịch HCl từ dung dịch HCl 35%

(Xem mục 3.2.2)

6.2.2. Pha dung dịch Borac chuẩn từ $Na_2B_4O_7.10H_2O$

(Xem mục 3.2.1)

6.2.3. Chuẩn độ dung dịch HCl bằng dung dịch chuẩn Borac

(Xem mục 3.2.3)

6.2.4. Chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 bằng dung dịch HCl

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch Na_2CO_3 cho vào eclen, thêm vào 5 giọt phenolphtalein, lắc đều dung dịch có màu hồng đỏ.

Nạp đầy dung dịch HCl vào buret và điều chỉnh để dung dịch HCl ngang vạch số 0 trên buret (*Chú ý không để bọt khí còn lại ở phần dưới khoá buret).*

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch mất màu thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ trên buret $V_{1,1}$ mL. *Đây là thể tích dung dịch HCl dùng để chuẩn độ hết nấc thứ nhất của Na_2CO_3*. Phản ứng của quá trình chuẩn độ hết nấc 1 như sau:

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl; \qquad pH_{TĐ} \approx 8,31$$

Tiếp tục thêm 3 giọt metyl da cam vào eclen, lúc này dung dịch có màu vàng rơm. Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu vàng rơm sang màu đỏ da cam thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch HCl

đã chuẩn độ trên buret và kí hiệu là $V_{1,2}$ mL. Đây là thể tích dung dịch HCl dùng để chuẩn độ hết nấc thứ hai của Na_2CO_3.

Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần, ghi thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ: $V_{2,1}$; $V_{2,2}$; $V_{3,1}$; $V_{3,2}$...mL. Lấy thể tích trung bình của dung dịch HCl qua các lần chuẩn độ và kí hiệu là: $\overline{V}_I$; $\overline{V}_{II}$.

Sơ đồ V_{HCl} chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3



Trong đó: đoạn OA = $V_{1,1}$ là thể tích dung dịch HCl để chuẩn đến nấc thứ 1 của Na_2CO_3 ở lần chuẩn thứ nhất ($Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3$).

đoạn AB = $V_{1,2}$ là thể tích dung dịch HCl để chuẩn từ nấc 1 đến nấc 2 của Na_2CO_3 ở lần chuẩn thứ nhất

($NaHCO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$).

Phương trình phản ứng của quá trình chuẩn độ từ nấc 1 đến nấc 2 như sau:

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O; \; pH_{TD} \approx 4,0$$

6.2.5. Chuẩn độ dung dịch hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 cho vào eclen, thêm vào đó 5 giọt phenolphtalein, lắc đều dung dịch có màu hồng đỏ.

Nạp đầy dung dịch HCl vào buret và điều chỉnh để dung dịch HCl ngang vạch số 0 trên buret.

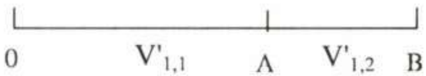
Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch mất màu thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ trên buret và kí hiệu là $V'_{1,1}$ mL. *Đây là thể tích dung dịch HCl dùng để chuẩn hết toàn bộ lượng NaOH có trong dung dịch và hết nấc 1 của* Na_2CO_3.

Tiếp tục thêm vào eclen 3 giọt metyl da cam, lúc này dung dịch có màu vàng rơm.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu vàng rơm sang màu đỏ da cam thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ trên buret và kí hiệu là $V'_{1,2}$ mL. *Đây là thể tích dung dịch HCl dùng để chuẩn hết nấc 2 của* Na_2CO_3.

Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ và kí hiệu là $V'_{2,1}$; $V'_{2,2}$; $V'_{3,1}$; $V'_{3,2}$...mL. Lấy thể tích trung bình của dung dịch HCl qua các nấc chuẩn độ và kí hiệu là $\overline{V'}_{I}$; $\overline{V'}_{II}$.

Sơ đồ V_{HCl} chuẩn độ dung dịch hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3.



Trong đó: đoạn OA = $V'_{1,1}$ là V_{HCl} để chuẩn hết NaOH và đến nấc 1 của Na_2CO_3 ở lần chuẩn thứ nhất ($Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3$).

đoạn AB = $V'_{1,2}$ là thể tích dung dịch HCl để chuẩn từ nấc 1 đến nấc 2 của Na_2CO_3 ở lần chuẩn thứ nhất

$$(NaHCO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O)$$

6.3. Cách tính toán

6.3.1. Tính nồng độ của dung dịch HCl

(Xem mục 3.3.2)

6.3.2. Tính nồng độ của dung dịch Na_2CO_3

– Tính thể tích HCl đã dùng khi chuẩn độ với Na_2CO_3 đến $NaHCO_3$

$$\overline{V}_{I(HCl)} = \frac{V_{1,1} + V_{2,1} + V_{3,1}}{3}\ (mL) \qquad (6.13)$$

– Tính nồng độ dung dịch Na_2CO_3 ở nấc thứ nhất (từ Na_2CO_3 đến $NaHCO_3$)

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(Na_2CO_3)}.V_{Na_2CO_3} = C_{N(HCl)}.\overline{V}_{I(HCl)} \quad (6.14)$$

Từ (6.8) và (6.12) $\Rightarrow C_{M(Na_2CO_3)}.V_{Na_2CO_3} = C_{M(HCl)}.\overline{V}_{I(HCl)}$

Trong đó: $C_{N(Na_2CO_3)}$ và $C_{M(Na_2CO_3)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch Na_2CO_3; $V_{Na_2CO_3}$ là thể tích dung dịch Na_2CO_3 đã lấy (mL); $C_{N(HCl)}$ và $C_{M(HCl)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch HCl; $\overline{V}_{I(HCl)}$ là thể tích trung bình của HCl đã chuẩn độ Na_2CO_3 đến nấc thứ nhất (mL);

Từ (6.14) $\Rightarrow C_{N(Na_2CO_3)} = \dfrac{C_{N(HCl)}.\overline{V}_{I(HCl)}}{V_{Na_2CO_3}}$

$$\text{hay } C_{M(Na_2CO_3)} = \frac{C_{M(HCl)}.\overline{V}_{I(HCl)}}{V_{Na_2CO_3}} \quad (6.15)$$

Tính thể tích dung dịch HCl đã dùng khi chuẩn độ với Na_2CO_3 đến nấc 2 (từ Na_2CO_3 đến CO_2 và H_2O)

$$\overline{V}_{II(HCl)} = \frac{(V_{1,1} + V_{1,2}) + (V_{2,1} + V_{2,2}) + (V_{3,1} + V_{3,2})}{3} \text{(mL)} \quad (6.16)$$

– Tính nồng độ dung dịch Na_2CO_3 ở nấc 2 (từ $NaHCO_3$ đến CO_2 và H_2O)

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(Na_2CO_3)}.V_{Na_2CO_3} = C_{N(HCl)}.\overline{V}_{II(HCl)} \quad (6.17)$$

Từ (6.10) và (6.12) $\Rightarrow 2.C_{M(Na_2CO_3)}.V_{Na_2CO_3} = C_{M(HCl)}.\overline{V}_{II(HCl)}$

Trong đó: $C_{N(Na_2CO_3)}$ và $C_{M(Na_2CO_3)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch Na_2CO_3; $V_{Na_2CO_3}$ là thể tích dung dịch Na_2CO_3 đã lấy (mL); $C_{N(HCl)}$ và $C_{M(HCl)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch HCl; $\overline{V}_{II(HCl)}$ là thể tích trung bình của HCl đã chuẩn độ Na_2CO_3 đến nấc thứ hai (mL);

Từ (6.17) $\Rightarrow C_{N(Na_2CO_3)} = \dfrac{C_{N(HCl)}.\overline{V}_{II(HCl)}}{V_{Na_2CO_3}}$

$$\text{hay } C_{M(Na_2CO_3)} = \frac{C_{M(HCl)}.\overline{V}_{II(HCl)}}{2.V_{Na_2CO_3}} \tag{6.18}$$

6.3.3. Tính nồng độ của dung dịch NaOH và Na_2CO_3 trong hỗn hợp

– Tính thể tích HCl đã dùng khi chuẩn độ hết NaOH và Na_2CO_3 đến nấc 1

$$\overline{V}'_{I(HCl)} = \frac{V'_{1,1} + V'_{2,1} + V'_{3,1}}{3} \text{ (mL)} \tag{6.19}$$

– Tính thể tích HCl đã dùng khi chuẩn độ Na_2CO_3 đến nấc 2

$$\overline{V}'_{II(HCl)} = \frac{2V'_{1,2} + 2V'_{2,2} + 2V'_{3,2}}{3} \text{ (mL)} \tag{6.20}$$

$\Rightarrow$ Thể tích HCl đã dùng để chuẩn độ NaOH là:

$$\overline{V}'_{III(HCl)} = \frac{(V'_{1,1} - V'_{1,2}) + (V'_{2,1} - V'_{2,2}) + (V'_{3,1} - V'_{3,2})}{3} \text{ (mL)} \tag{6.21}$$

– Tính nồng độ dung dịch NaOH và Na_2CO_3 trong hỗn hợp

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(Na_2CO_3)}.V_{NaOH+Na_2CO_3} = C_{N(HCl)}.\overline{V}_{II(HCl)} \tag{6.22}$$

Từ (6.10) và (6.12) $\Rightarrow 2.C_{M(Na_2CO_3)}.V_{NaOH+Na_2CO_3} = C_{M(HCl)}.\overline{V}_{II(HCl)}$

$$C_{N(NaOH)}.V_{NaOH+Na_2CO_3} = C_{N(HCl)}.\overline{V}_{III(HCl)} \tag{6.23}$$

Từ (6.6) và (6.12) $\Rightarrow C_{M(NaOH)}.V_{NaOH+Na_2CO_3} = C_{M(HCl)}.\overline{V}_{IIII(HCl)}$

Trong đó: $C_{N(Na_2CO_3)}$ và $C_{M(Na_2CO_3)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch Na_2CO_3; $V_{NaOH+Na_2CO_3}$ là thể tích dung dịch hỗn hợp NaOH + Na_2CO_3 đã lấy (mL); $C_{N(HCl)}$ và $C_{M(HCl)}$ là nồng độ đương lượng

và nồng độ mol của dung dịch HCl; $\overline{V}_{I(HCl)}$ là thể tích trung bình của HCl đã chuẩn độ NaOH và Na_2CO_3 đến nấc thứ nhất (mL); $\overline{V}_{II(HCl)}$ là thể tích trung bình của HCl đã chuẩn độ Na_2CO_3 từ nấc thứ nhất đến nấc thứ hai (mL); $\overline{V}_{III(HCl)}$ là thể tích trung bình của HCl đã chuẩn độ NaOH (mL).

Từ (6.22) $\Rightarrow C_{N(Na_2CO_3)} = \dfrac{C_{N(HCl)}.\overline{V}_{II(HCl)}}{V_{NaOH+Na_2CO_3}}$

$$\text{hay } C_{M(Na_2CO_3)} = \frac{C_{M(HCl)}.\overline{V}_{II(HCl)}}{2.V_{NaOH+Na_2CO_3}} \quad (6.24)$$

Từ (6.23) $\Rightarrow C_{N(NaOH)} = \dfrac{C_{N(HCl)}.\overline{V}_{III(HCl)}}{V_{NaOH+Na_2CO_3}}$

$$\text{hay } C_{M(NaOH)} = \frac{C_{M(HCl)}.\overline{V}_{III(HCl)}}{V_{NaOH+Na_2CO_3}} \quad (6.25)$$

BÀI 7: ĐỊNH LƯỢNG AMONIAC TRONG MUỐI AMONI

7.1. Cơ sở lí thuyết

Ion NH_4^+ có tính axit, về nguyên tắc ta có thể chuẩn độ muối amoni bằng dung dịch bazơ chuẩn (phương pháp trung hoà). Tuy nhiên, trong thực tế ta không thể trực tiếp chuẩn độ muối amoni bằng bazơ mạnh được vì bước nhảy trên đường cong chuẩn độ quá nhỏ. Do đó, người ta dùng phương pháp chuẩn độ gián tiếp, tức là dùng phương pháp chuẩn độ ngược (chuẩn độ nghịch) và phương pháp chuẩn độ thay thế (chuẩn độ thế) để định lượng muối amoni.

7.1.1. Phương pháp chuẩn độ ngược

Dung dịch kiềm có nồng độ chuẩn đã biết được lấy dư rồi cho tác dụng với muối amoni.

$$NHCl + NaOH_{dư} \rightarrow NH_3\uparrow + NaCl + H_2O \qquad (7.1)$$

Ở phản ứng (7.1) đương lượng gam của $NH_4Cl = \frac{M_{NH_4Cl}}{1}$ (7.2)

$$C_{N(NH_4Cl)} = C_{M(NH_4Cl)} \qquad (7.3)$$

đương lượng gam của $NaOH = \frac{M_{NaOH}}{1}$ (7.4)

$$C_{N(NaOH)} = C_{M(NaOH)} \qquad (7.5)$$

Thiết lập các điều kiện để phản ứng (7.1) xảy ra hoàn toàn. Đuổi hết NH_3 có trong dung dịch bằng cách đun nóng, sau đó chuẩn độ lượng kiềm dư trong hỗn hợp bằng dung dịch axit chuẩn, sẽ xác định được lượng kiềm còn dư trong hỗn hợp. Từ lượng kiềm đã cho ban đầu sẽ xác định được lượng kiềm đã phản ứng với muối amoni.

7.1.2. Phương pháp chuẩn độ thay thế

Cho dung dịch muối amoni phản ứng với fomalđehit HCHO (fomalin) dư:

$$4NH_4Cl + 6HCHO_{dư} \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6H_2O \qquad (7.6)$$

hexametylentetramin (urotrophin)

Thiết lập các điều kiện để phản ứng (7.6) xảy ra hoàn toàn. Vì HCHO dư nên NH_4^+ phản ứng hết. Chuẩn độ lượng HCl sinh ra bằng dung dịch kiềm chuẩn (theo phương trình 7.7) với chỉ thị phenolphtalein sẽ xác định được lượng NHCl đã tham gia phản ứng:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \qquad (7.7)$$

Ở phản ứng (7.7) đương lượng gam của HCl = $\frac{M_{HCl}}{1}$ (7.8)

$$C_{N(HCl)} = C_{M(HCl)} \qquad (7.9)$$

đương lượng gam của NaOH = $\frac{M_{NaOH}}{1}$ (7.10)

$$C_{N(NaOH)} = C_{M(NaOH)} \qquad (7.11)$$

7.2. Cách tiến hành

7.2.1. Pha dung dịch NaOH (Xem mục 4.2.1)

7.2.2. Pha dung dịch axit oxalic chuẩn từ $H_2C_2O_4.2H_2O$

(Xem mục 4.2.3)

7.2.3. Chuẩn độ dung dịch NaOH bằng dung dịch $H_2C_2O_4$ chuẩn

(Xem mục 4.2.4)

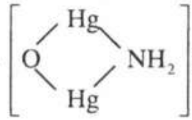
7.2.4. Chuẩn độ muối amoni bằng phương pháp chuẩn độ ngược

Cân cốc cân trên cân phân tích ta được khối lượng m_1 gam; thêm một lượng NH_4Cl (khoảng 0,1 g) rồi cân lại chính xác trên cân phân tích ta được khối lượng m_2 gam, chuyển toàn bộ lượng NH_4Cl vào eclen, hòa tan hoàn toàn NH_4Cl trong 25 mL nước cất.

Dùng pipet 25mL, lấy chính xác 25,00 mL dung dịch NaOH 0,1M (đã được chuẩn hoá) đưa vào eclen chứa NH_4Cl, sau đó lắc đều và đun để đuổi hoàn toàn amoniac theo phản ứng:

$$NH_4Cl + NaOH \xrightarrow{t^0} NaCl + NH_3\uparrow + H_2O \quad (7.12)$$

Ta chỉ ngừng đun khi nào đưa giấy lọc có tẩm $Hg(NO_3)_2$ vào hơi nước bốc lên mà không hoá đen nữa (*không còn NH_3 sinh ra nữa*). Sở dĩ như vậy vì khi đó:

$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O \rightarrow$  $NO_3 + 2Hg\downarrow + 3NH_4NO_3$ (7.13)

Làm nguội hỗn hợp phản ứng, thêm vào hỗn hợp 3 giọt metyl da cam, lúc này dung dịch có màu vàng rơm.

Tráng buret bằng dung dịch chuẩn HCl 0,1M sau đó nạp đầy dung dịch HCl 0,1M vào buret và điều chỉnh để mặt lõm của dung dịch ngang vạch số 0 trên buret *(chú ý không để bọt khí còn lại ở phần dưới khoá buret).*

Tiến hành chuẩn độ lượng dư NaOH bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu vàng rơm sang màu đỏ da cam thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1 mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần, ghi thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là: V_2, V_3...mL.

7.2.5. Chuẩn độ muối amoni bằng phương pháp chuẩn độ thay thế

Cân cốc cân trên cân phân tích ta được khối lượng m_1 gam; thêm một lượng NH_4Cl (khoảng 0,1 g) rồi cân lại chính xác trên cân phân tích ta được khối lượng m_2 gam, chuyển toàn bộ NH_4Cl vào eclen, hòa tan hoàn toàn NH_4Cl trong 25 mL nước cất. Thêm vào dung dịch 5 mL dung dịch fomalin 40% (dung dịch này phải được trung hoà trước bằng dung dịch kiềm và thêm khoảng 5 giọt phenolphtalein 1%). Để yên hỗn hợp trong vài phút.

Tráng buret bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M; sau đó nạp đầy dung dịch NaOH 0,1M vào buret và điều chỉnh để dung dịch NaOH ngang vạch số 0 trên buret *(chú ý không còn để bọt khí ở phần dưới khoá buret).*

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ dung dịch NaOH từ buret xuống eclen và lắc đều. Khi dung dịch xuất hiện màu hồng nhạt bền trong 30 giây thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1' mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần, ghi thể tích dung dịch NaOH đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là V_2', V_3'... mL.

7.3. Cách tính toán

7.3.1. Tính nồng độ của dung dịch $H_2C_2O_4$ (Xem mục 4.3.1)

7.3.2. Tính nồng độ của dung dịch NaOH (Xem mục 4.3.2)

7.3.3. Tính lượng NH_3 trong NH_4Cl theo phương pháp chuẩn độ ngược

Theo quy tắc đương lượng:

$$\text{Số đlg } NH_4Cl = \text{Số đlg } NaOH_{\text{phản ứng}}$$

$$= \text{Số đlg } NaOH_{\text{ban đầu}} - \text{Số đlg } NaOH_{\text{dư}} \quad (7.14)$$

Từ (7.2) và (7.4) ta có:

$$n_{NH_4Cl} = n_{NaOH\text{ phản ứng}} = n_{NaOH\text{ ban đầu}} - n_{NaOH\text{ dư}} \quad (7.15)$$

Từ (7.9) và (7.11) $n_{NaOH\text{ dư}} = n_{HCl\text{ phản ứng}} = C_{M(HCl)}.V_{HCl}(mL).10^{-3}$ (7.16)

$$n_{NaOH\text{ ban đầu}} = \frac{25.0,1}{1000} = 2,5.10^{-3} \quad (7.17)$$

Tính thể tích HCl đã dùng khi chuẩn độ với NaOH dư

$$\overline{V}_{HCl} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}(mL) \quad (7.18)$$

Từ (7.15), (7.16), (7.17) và (7.18) ta có:

$$n_{NH_4Cl} = 2,5.10^{-3} - \overline{V}_{HCl}.C_{M(HCl)}.10^{-3}$$

Từ đó tính được được hàm lượng NH_3 có trong lượng cân NH_4Cl $(m_2 - m_1)$.

Hàm lượng % NH_3 trong NH_4Cl theo lí thuyết:

$$\%m_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{m_{NH_4Cl}}.100 = \frac{M_{NH_3}}{M_{NH_4Cl}}.100 = \frac{17}{52.5}.100 = 32,38\% \qquad (7.19)$$

Hàm lượng % NH_3 trong NH_4Cl theo thực nghiệm:

$$\%m_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{m_{NH_4Cl}}.100 = \frac{(2,5.10^{-3} - \overline{V}_{HCl}.C_{M(HCl)}.10^{-3})17}{m_2 - m_1}.100 \qquad (7.20)$$

7.3.4. Tính lượng NH_3 trong NH_4Cl theo theo phương pháp chuẩn độ thay thế

Áp dụng quy tắc đương lượng cho các phản ứng (7.6) và (7.7), ta có:

Số đlg NH_4Cl = số đlg $HCl_{\text{tạo thành ở (7.6)}}$ = số đlg $NaOH_{\text{phản ứng ở (7.7)}}$ (7.21)

Từ (7.8) và (7.10) ta có $n_{NH_4Cl} = n_{HCl\ \text{tạo thành ở (7.6)}} = n_{NaOH\ \text{phản ứng ở (7.7)}}$ (7.22)

Tính thể tích NaOH đã dùng khi chuẩn độ với HCl sinh ra ở (7.6)

$$\overline{V}_{NaOH} = \frac{V_1' + V_2' + V_3'}{3}(mL) \qquad (7.23)$$

Từ (7.21) $\Rightarrow n_{HCl\ \text{tạo thành ở (7.6)}} = \overline{V}_{NaOH}.N_{NaOH}.10^{-3}$

Từ (7.11) $\Rightarrow n_{NH_4Cl} = n_{HCl\ \text{tạo thành ở (7.6)}} = \overline{V}_{NaOH}.C_{M(NaOH)}.10^{-3}$.

Từ đó tính được được hàm lượng NH_3 có trong lượng cân NH_4Cl $(m_2 - m_1)$ theo công thức (7.19) và (7.20).

So sánh kết quả giữa hai phương pháp và rút ra kết luận về ưu, nhược điểm của mỗi phương pháp.

BÀI 8: XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH HIĐRO PEROXIT BẰNG DUNG DỊCH KALI PEMANGANAT

8.1. Cơ sở lí thuyết

Dung dịch $KMnO_4$ có tính oxi hoá mạnh, trong môi trường axit ion MnO_4^- có khả năng oxi hoá các chất khử khác để chuyển thành ion Mn^{2+}.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V \qquad (8.1)$$

Dung dịch $KMnO_4$ không phải là chất gốc, dung dịch $KMnO_4$ sau khi pha phải được xác định lại nồng độ bằng dung dịch chất khử chuẩn. Trong thực tế phân tích, thường dùng dung dịch chuẩn axit oxalic trong môi trường axit:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O \qquad (8.2)$$

Ở phản ứng (8.2) đương lượng gam của $KMnO_4 = \dfrac{M_{KMnO_4}}{5}$ (8.3)

$$C_{N(KMnO_4)} = 5.C_{M(KMnO_4)} \qquad (8.4)$$

Đương lượng gam của $H_2C_2O_4 = \dfrac{M_{H_2C_2O_4}}{2}$ (8.5)

$$C_{N(H_2C_2O_4)} = 2.C_{M(H_2C_2O_4)} \qquad (8.6)$$

Phép chuẩn độ này không phải dùng chất chỉ thị vì sản phẩm của phản ứng không có màu. Khi axit oxalic đã phản ứng vừa hết thì chỉ cần dư một giọt dung dịch $KMnO_4$ thì dung dịch có màu hồng, khi đó ta dừng chuẩn độ.

Dùng $KMnO_4$ để chuẩn độ các chất khử như H_2O_2:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O \qquad (8.7)$$

Ở phản ứng (8.7) đương lượng gam của $KMnO_4 = \dfrac{M_{KMnO_4}}{5}$ (8.8)

$$C_{N(KMnO_4)} = 5.C_{M(KMnO_4)} \quad (8.9)$$

Đương lượng gam của $H_2O_2 = \frac{M_{H_2O_2}}{2}$

$$C_{N(H_2O_2)} = 2.C_{M(H_2O_2)} \quad (8.11)$$

8.2. Cách tiến hành

8.2.1. Pha dung dịch $KMnO_4$

$KMnO_4$ không phải là chất gốc nên người ta không pha chế dung dịch $KMnO_4$ từ lượng cân chính xác chất rắn ban đầu, vì ngay cả $KMnO_4$ nguyên chất cũng chứa lượng vết MnO_2 là chất xúc tác cho quá trình phân hủy MnO_4^-:

$$MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 2OH^- \quad (8.12)$$

Mặt khác, trong nước cất bao giờ cũng có các chất khử có thể thử MnO_4^- thành MnO_2. Vì vậy, đơn giản hơn cả là hòa tan lượng cân trong nước cất, đun sôi dung dịch một thời gian, làm lạnh rồi lọc hết vết MnO_2 và sau đó xác định nồng độ của dung dịch thu được. Dung dịch phải được bảo vệ trong bình thủy tinh nút nhám đã được rửa sạch hết chất béo và các vết MnO_2 nếu có. Không được để dung dịch tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng mặt trời, với bụi bặm hoặc các chất hữu cơ có thể khử $KMnO_4$ tạo thành MnO_2.

Khi có mặt ion Mn^{2+} thì MnO_4^- phản ứng với Mn^{2+}:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+ \quad (8.13)$$

Pha chế dung dịch $KMnO_4$ 0,02M: cân 3,2 g $KMnO_4$ tinh khiết phân tích, chuyển vào bình 1 lít, thêm khoảng 200 mL nước cất, lắc đều cho đến khi các tinh thể $KMnO_4$ tan hết, thêm nước cất đến 1 lít, được dung dịch $KMnO_4$ có nồng độ ≈ 0,02M. Dung dịch được bảo quản trong bình tối màu, tránh ánh sáng, sau 7 ÷ 9 ngày khi nồng độ đã ổn định, tiến hành xác định lại nồng dộ bằng các dung dịch chuẩn như: các axit oxalic, tactaric, và các muối của chúng.

8.2.2. Pha dung dịch axit oxalic chuẩn từ $H_2C_2O_4.2H_2O$

(Xem mục 4.2.3)

8.2.3. Chuẩn độ dung dịch $KMnO_4$ bằng $H_2C_2O_4$

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch $H_2C_2O_4$ cho vào eclen, thêm vào đó 5,0 mL dung dịch H_2SO_4 1M. Đem eclen chứa dung dịch trên đun nóng ở $70 \div 80^0C$.

Tráng buret bằng dung dịch $KMnO_4$ sau đó nạp đầy dung dịch $KMnO_4$ vào buret và điều chỉnh để dung dịch $KMnO_4$ ngang vạch số 0 trên buret *(chú ý không để bọt khí còn lại ở phần dưới khoá buret).*

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch $KMnO_4$ từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch có màu tím hồng (bền trong 30 giây) thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1 mL.

Lặp lại phép chuẩn độ $2 \div 3$ lần, ghi thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã chuẩn độ, kí hiệu là: V_2, V_3... mL.

Chú ý: Phản ứng chuẩn độ $H_2C_2O_4$ bằng $KMnO_4$ có tốc độ chậm, do vậy phải đun nóng để làm tăng tốc độ phản ứng. Tuy nhiên dung dịch chứa $H_2C_2O_4$ chỉ được đun ở khoảng $70 \div 80^0C$ mà không được đun sôi, vì nếu ở nhiệt độ cao hơn $H_2C_2O_4$ sẽ bị phân huỷ.

8.2.4. Chuẩn độ dung dịch H_2O_2 bằng dung dịch $KMnO_4$

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch H_2O_2 cho vào eclen, thêm vào đó 5,0 mL dung dịch H_2SO_4 1M.

Nạp đầy dung dịch $KMnO_4$ vào buret và điều chỉnh để dung dịch $KMnO_4$ ngang vạch số 0 trên buret.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch $KMnO_4$ từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch có màu tím hồng (bền trong 30 giây) thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1' mL. Lặp lại phép chuẩn độ $2 \div 3$ lần, ghi thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã chuẩn độ, kí hiệu là: V_2', V_3'... mL.

8.3. Cách tính toán

8.3.1. Tính nồng độ của dung dịch $H_2C_2O_4$

(Xem mục 4.3.1)

8.3.2. Tính nồng độ của dung dịch $KMnO_4$

– Tính thể tích $KMnO_4$ đã dùng khi chuẩn độ với $H_2C_2O_4$

$$\overline{V}_{I(KMnO_4)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{(mL)} \qquad (8.14)$$

– Tính nồng độ dung dịch $KMnO_4$

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(KMnO_4)}.\overline{V}_{I(KMnO_4)} = C_{N(H_2C_2O_4)}.V_{(H_2C_2O_4)} \qquad (8.15)$$

Từ (8.4) và (8.6) $\Rightarrow 5.C_{M(KMnO_4)}.\overline{V}_{I(KMnO_4)} = 2.C_{M(H_2C_2O_4)}.V_{(H_2C_2O_4)}$

Trong đó: $C_{N(KMnO_4)}$ và $C_{M(KMnO_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $KMnO_4$; $C_{N(H_2C_2O_4)}$ và $C_{M(H_2C_2O_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $H_2C_2O_4$; $V_{H_2C_2O_4}$ là thể tích dung dịch $H_2C_2O_4$ đã lấy (mL); $\overline{V}_{I(KMnO_4)}$ là thể tích trung bình của $KMnO_4$ đã chuẩn độ $H_2C_2O_4$ (mL).

Từ (8.15) $\Rightarrow C_{N(KMnO_4)} = \dfrac{C_{N(H_2C_2O_4)}.V_{(H_2C_2O_4)}}{\overline{V}_{I(KMnO_4)}}$

$$\text{hay } C_{M(KMnO_4)} = \frac{2.C_{M(H_2C_2O_4)}.V_{(H_2C_2O_4)}}{5.\overline{V}_{I(KMnO_4)}} \qquad (8.16)$$

8.3.3. Tính nồng độ của dung dịch H_2O_2

– Tính thể tích $KMnO_4$ đã dùng khi chuẩn độ với H_2O_2

$$\overline{V}_{II(KMnO_4)} = \frac{V_1' + V_2' + V_3'}{3} \text{(mL)} \qquad (8.17)$$

– Tính nồng độ dung dịch H_2O_2

$$C_{N(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)} = C_{N(H_2O_2)}.V_{(H_2O_2)} \quad (8.18)$$

Từ (8.9) và (8.11) $\Rightarrow 5.C_{M(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)} = 2.C_{M(H_2O_2)}.V_{(H_2O_2)}$

Trong đó:

$C_{N(KMnO_4)}$ và $C_{M(KMnO_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $KMnO_4$;

$C_{N(H_2O_2)}$ và $C_{M(H_2O_2)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch H_2O_2;

$V_{H_2O_2}$ là thể tích dung dịch H_2O_2 đã lấy (mL);

$\overline{V}_{II(KMnO_4)}$ là thể tích trung bình của $KMnO_4$ đã chuẩn độ H_2O_2 (mL).

Từ (8.18) $\Rightarrow C_{N(H_2O_2)} = \dfrac{C_{N(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)}}{V_{(H_2O_2)}}$

$$\text{hay } C_{M(H_2O_2)} = \frac{5.C_{M(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)}}{2.V_{(H_2O_2)}} \quad (8.19)$$

BÀI 9: XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SẮT TRONG $FeCl_3$

9.1. Cơ sở lí thuyết

Trong tự nhiên sắt thường tồn tại dưới dạng hợp chất Fe(III) hoặc Fe(II). Ví dụ các quặng sắt chủ yếu thường gặp là hematit Fe_2O_3, manhetit Fe_3O_4, getit $Fe_2O_3.H_2O$, limonit $[Fe_2O_3.H_2O].xH_2O$, xiđerit $FeCO_3$... Khi chuyển vào dung dịch, thì sắt tồn tại dưới dạng ion Fe^{3+} hoặc ion Fe^{2+} lẫn Fe^{3+}. Vì vậy phải dùng các chất khử thích hợp để khử Fe^{3+} về Fe^{2+} trước, rồi tiến hành chuẩn độ bằng các thuốc thử thích hợp.

Ion Fe^{3+} không bị oxi hoá bởi dung dịch $KMnO_4$, nhưng có thể xác định được thành phần của Fe^{3+} trong các dung dịch khi đã khử trước ion Fe^{3+} thành Fe^{2+}. Sự khử này có thể thực hiện bằng các chất khử khác nhau như: các kim loại hoặc các hỗn hống kim loại Zn, Cd, Al hoặc dùng dung dịch $SnCl_2$...

Khi sử dụng dung dịch $SnCl_2$ trong môi trường axit để khử $FeCl_3$:

$$2FeCl_3 + SnCl_{2\,dư} \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2 \qquad (9.1)$$

Muốn khử hoàn toàn Fe^{3+} thành Fe^{2+} ta phải dùng Sn^{2+} dư. Tuy nhiên Sn^{2+} cũng có thể bị $KMnO_4$ oxi hoá. Vì vậy cần phải chuyển hết $SnCl_2$ dư thành $SnCl_4$ trước khi chuẩn độ với $KMnO_4$. Muốn vậy ta cho Hg^{2+} dư tác dụng với Sn^{2+}:

$$2HgCl_{2\,dư} + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow_{trắng} \qquad (9.2)$$

Không cần lọc bỏ kết tủa Hg_2Cl_2 ra khỏi dung dịch.

Tiến hành chuẩn độ Fe^{2+} trong dung dịch bằng dung dịch $KMnO_4$ chuẩn:

$$5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl \rightarrow 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O \qquad (9.3)$$

Ở phản ứng (9.3) đương lượng gam của $KMnO_4 = \dfrac{M_{KMnO_4}}{5}$ (9.4)

$$C_{N(KMnO_4)} = 5.C_{M(KMnO_4)} \qquad (9.5)$$

Dương lượng gam của $FeCl_2 = \frac{M_{FeCl_2}}{1}$ (9.6)

$$C_{N(FeCl_2)} = C_{M(FeCl_2)} \quad (9.7)$$

Khi tiến hành phân tích cần chú ý một số điểm sau:

Kết tủa Hg_2Cl_2 cũng có khả năng bị $KMnO_4$ oxi hoá, tuy nhiên nếu như ít $SnCl_2$ thì kết tủa Hg_2Cl_2 cũng tạo ra ít, tốc độ phản ứng của kết tủa Hg_2Cl_2 với dung dịch $SnCl_2$ không đáng kể và không gây sai số cho kết quả phân tích. Ngược lại nếu kết tủa Hg_2Cl_2 quá nhiều thì sẽ diễn ra phản ứng khử tạo ra Hg như sau:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg\downarrow_{xám} + SnCl_4 \quad (9.8)$$

Khi đó kết quả phân tích sẽ không chính xác. Để có kết quả chính xác điều cơ bản của phương pháp này là phải dùng dung dịch $SnCl_2$ để khử $FeCl_3$ với lượng *dư rất ít $SnCl_2$*. Cho từ từ từng giọt dung dịch $SnCl_2$ cho đến khi mất màu vàng của dung dịch $FeCl_3$, sau đó cho thêm 1- 2 giọt dung dịch $SnCl_2$ là đủ.

Việc chuẩn độ cần phải kết thúc khi bắt đầu xuất hiện màu hồng nhạt của dung dịch mà không mất đi trong vòng 30 giây. Nếu để lâu hơn có thể mất màu hồng vì $KMnO_4$ phản ứng chậm với Hg_2Cl_2. Để dễ dàng thấy điểm kết thúc chuẩn độ hơn, cần pha loãng dung dịch bằng nước cất.

Khi chuẩn độ dung dịch $FeCl_2$ trong môi trường axit HCl thường xảy ra 2 phản ứng phụ cảm ứng và kết hợp làm kết quả phân tích bị sai lệch nhiều. Để khắc phục cần cho thêm vào dung dịch chuẩn độ một ít dung dịch $MnSO_4$. Thực tế, người ta chuẩn bị hỗn hợp bảo vệ bao gồm $MnSO_4$ và H_3PO_4 có nồng độ thích hợp. Hỗn hợp bảo vệ được chế hoá như sau: Lấy 67 g $MnSO_4.4H_2O$ hoà tan trong 500 ÷ 600 mL nước cất, thêm vào dung dịch đó 138 mL dung dịch H_3PO_4 có d = 1,7 g/mL và 130 mL H_2SO_4 (d = 1,84 g/mL). Sau đó pha loãng bằng nước cất cho đến 1 lít.

9.2. Cách tiến hành

9.2.1. Pha dung dịch $KMnO_4$ (Xem mục 8.2.1)

9.2.2. Pha dung dịch axit oxalic chuẩn từ $H_2C_2O_4.2H_2O$

(Xem mục 4.2.3)

9.2.3. Chuẩn độ dung dịch $KMnO_4$ bằng $H_2C_2O_4$

(Xem mục 8.2.3)

9.2.4. Chuẩn độ dung dịch $FeCl_3$ bằng dung dịch $KMnO_4$

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch $FeCl_3$ cho vào eclen, thêm vào đó 5,0 mL dung dịch HCl (1:1). Đun dung dịch đến vừa sôi. Lấy eclen ra và nhỏ từ từ từng giọt dung dịch $SnCl_2$ vào dung dịch đang còn nóng (*lúc này dung dịch có màu vàng, nhỏ 1 giọt đợi vài giây sau đó quan sát màu sắc rồi lại nhỏ tiếp giọt khác)*. Khi dung dịch trong eclen đã nhạt màu thì pha loãng dung dịch $SnCl_2$ ở trên và nhỏ vào eclen từng giọt $SnCl_2$ đã pha loãng cho đến khi giọt cuối cùng nhỏ vào dung dịch làm dung dịch mất màu hoàn toàn là được *(để chắc chắn Fe^{3+} đã chuyển hết thành Fe^{2+} thì thêm 1-2 giọt dung dịch $SnCl_2$ đã pha loãng vào*).

Chú ý: Không được cho nhiều $SnCl_2$ vì dư nhiều không có lợi.

Làm nguội dung dịch trong eclen rồi thêm dần dung dịch $HgCl_2$ 0,1M vào eclen, lắc đều và quan sát. Nếu thấy xuất hiện một ít kết tủa trắng dạng dải lụa của Hg_2Cl_2 là được. Còn thấy xuất hiện kết tủa màu xám thì coi như quá trình khử Fe^{3+} không đạt, phải tiến hành lại quá trình khử Fe^{3+} về Fe^{2+}.

Nếu có ít kết tủa trắng thì không phải lọc bỏ, thêm vào đó 5,0 mL dung dịch bảo vệ ($MnSO_4$; H_2SO_4 và H_3PO_4).

Nạp đầy dung dịch $KMnO_4$ vào buret và điều chỉnh để dung dịch $KMnO_4$ ngang vạch số 0 trên buret.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch $KMnO_4$ từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch có màu tím hồng bền trong 30 giây thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1' mL. Lặp lại phép chuẩn độ $2 \div 3$ lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã chuẩn độ, kí hiệu lần lượt là: V_2', V_3'...mL.

9.3. Cách tính toán

9.3.1. Tính nồng độ của dung dịch $H_2C_2O_4$ (Xem mục 4.3.1)

9.3.2. Tính nồng độ của dung dịch $KMnO_4$ (Xem mục 8.3.2)

9.3.3. Tính nồng độ của dung dịch $FeCl_3$

– Tính thể tích $KMnO_4$ đã dùng khi chuẩn độ với Fe^{2+}

$$\overline{V}_{II(KMnO_4)} = \frac{V_1' + V_2' + V_3'}{3} \text{ (mL)} \quad (9.9)$$

– Tính nồng độ dung dịch $FeCl_3$

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)} = C_{N(FeCl_2)}.V_{FeCl_2} \quad (9.10)$$

Từ (9.5) và (9.7) $\Rightarrow 5.C_{M(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)} = C_{M(FeCl_2)}.V_{FeCl_2}$

Trong đó: $C_{N(KMnO_4)}$ và $C_{M(KMnO_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $KMnO_4$; $C_{N(FeCl_2)}$ và $C_{M(FeCl_2)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $FeCl_2$; V_{FeCl_2} là thể tích dung dịch $FeCl_2$ đã lấy (mL); $\overline{V}_{II(KMnO_4)}$ là thể tích trung bình của $KMnO_4$ đã chuẩn độ $FeCl_2$ (mL);

Từ (9.10) $\Rightarrow C_{N(FeCl_2)} = \dfrac{C_{N(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)}}{V_{FeCl_2}}$

$$\text{hay } C_{M(FeCl_2)} = \frac{5.C_{M(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)}}{V_{FeCl_2}} \quad (9.11)$$

$$\text{hay } C_{M(FeCl_2)} = C_{M(FeCl_3)} \quad (9.12)$$

BÀI 10: XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SẮT TRONG MUỐI MO (MOHR) - $(NH_4)_2SO_4$. $FeSO_4$. $6H_2O$

10.1. Cơ sở lí thuyết

Muối Mo $(NH_4)_2SO_4.FeSO_4$ có chứa ion Fe^{2+}. Việc xác định hàm lượng sắt có trong muối Mo chính là việc chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng các chất oxi hoá chuẩn. Trong thực tế người ta dùng $KMnO_4$ để xác định Fe^{2+}. Phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:

$$2KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_3)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O \quad (10.1)$$

Ở phản ứng (10.1):

$$\text{Dương lượng gam của } KMnO_4 = \frac{M_{KMnO_4}}{5} \quad (10.2)$$

$$C_{N(KMnO_4)} = 5.C_{M(KMnO_4)} \quad (10.3)$$

$$\text{Đương lượng gam của } FeSO_4 = \frac{M_{FeSO_4}}{1} \quad (10.4)$$

$$C_{N(FeSO_4)} = C_{M(FeSO_4)} \quad (10.5)$$

Phép chuẩn độ này không phải dùng chất chỉ thị vì sản phẩm của phản ứng không có màu. Khi $FeSO_4$ đã phản ứng vừa hết thì chỉ cần dư một giọt dung dịch $KMnO_4$ thì dung dịch có màu tím hồng, khi đó ta dừng chuẩn độ. Vì $KMnO_4$ không phải chất gốc, do đó sau khi pha ta phải xác định lại nồng độ của dung dịch $KMnO_4$ bằng dung dịch axit oxalic chuẩn (Xem bài 8).

10.2. Cách tiến hành

10.2.1. Pha dung dịch $KMnO_4$ (Xem mục 8.2.1)

10.2.2. Pha dung dịch axit oxalic chuẩn từ $H_2C_2O_4$. $2H_2O$

(Xem mục 4.2.3)

10.2.3. Chuẩn độ dung dịch $KMnO_4$ bằng $H_2C_2O_4$

(Xem mục 8.2.3)

10.2.4. Chuẩn độ dung dịch muối MO bằng dung dịch $KMnO_4$

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch muối MO cho vào eclen, thêm vào đó 5,0 mL dung dịch H_2SO_4 1M.

Nạp đầy dung dịch $KMnO_4$ vào buret và điều chỉnh để dung dịch $KMnO_4$ ngang vạch số 0 trên buret.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch $KMnO_4$ từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch có màu tím hồng thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1' mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã chuẩn độ, kí hiệu lần lượt là: V_2', V_3' ... mL.

10.3. Cách tính toán

10.3.1. Tính nồng độ của dung dịch $H_2C_2O_4$ (xem mục 4.3.1)

10.3.2. Tính nồng độ của dung dịch $KMnO_4$ (xem mục 8.3.2)

10.3.3. Tính nồng độ của dung dịch $FeSO_4$ (trong muối MO)

– Tính thể tích $KMnO_4$ đã dùng khi chuẩn độ với $FeSO_4$

$$\overline{V}_{II(KMnO_4)} = \frac{V_1' + V_2' + V_3'}{3} \text{ (mL)}$$

– Tính nồng độ dung dịch $FeSO_4$

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)} = C_{N(FeSO_4)}.V_{FeSO_4} \quad (10.6)$$

Từ (10.3) và (10.5) ⇒ $5.C_{M(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)} = C_{M(FeSO_4)}.V_{FeSO_4}$

Trong đó:

$C_{N(KMnO_4)}$ và $C_{M(KMnO_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $KMnO_4$;

$C_{N(FeSO_4)}$ và $C_{M(FeSO_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $FeSO_4$;

V_{FeSO_4} là thể tích dung dịch muối MO đã lấy (mL);

$\overline{V}_{II(KMnO_4)}$ là thể tích trung bình của $KMnO_4$ đã chuẩn độ muối MO (mL);

Từ (10.6) $\Rightarrow C_{N(FeSO_4)} = \dfrac{C_{N(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)}}{V_{FeSO_4}}$

$$\text{hay } C_{M(FeSO_4)} = \frac{5.C_{M(KMnO_4)}.\overline{V}_{II(KMnO_4)}}{V_{FeSO_4}} \qquad (10.7)$$

BÀI 11: XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH $Na_2S_2O_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXI HOÁ-KHỬ

11.1. Cơ sở lí thuyết

Vì $Na_2S_2O_3$ không phải là chất gốc, nên dung dịch $Na_2S_2O_3$ sau khi pha có nồng độ chưa chính xác. Vì vậy, để xác định nồng độ của $Na_2S_2O_3$ về nguyên tắc có thể dùng các chất oxi hoá như: dung dịch iot tinh khiết hoá học, dung dịch KIO_3, $KBrO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $KMnO_4$... Dùng $KMnO_4$ có ưu điểm là liên hệ được giữa phương pháp iot và phương pháp pemanganat nhưng kém chính xác hơn nên trong thực tế người ta dùng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ thông qua phương pháp iot để xác định nồng độ của dung dịch thiosunfat.

Vì phản ứng giữa $K_2Cr_2O_7$ cũng như Cu^{2+} với $Na_2S_2O_3$ xảy ra phức tạp, không thể biểu diễn bằng một phương trình phản ứng, do đó phải dựa trên cơ sở của phương pháp iot và áp dụng phương pháp chuẩn độ gián tiếp. Cơ sở của phương pháp này là:

Cho dung dịch KI dư tác dụng với $K_2Cr_2O_7$ hoặc Cu^{2+} trong môi trường axit H_2SO_4 sẽ giải phóng ra một lượng I_2 tương đương:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (11.1)$$

Thiết lập các điều kiện để phản ứng (11.1) xảy ra hoàn toàn, vì I^- dư nên $K_2Cr_2O_7$ phản ứng hết. Số đương lượng $K_2Cr_2O_7$ bằng số đương lượng I_2.

Ở phản ứng (11.1) đương lượng gam của $K_2Cr_2O_7 = \dfrac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6}$ (11.2)

$$C_{N(K_2Cr_2O_7)} = 6.C_{M(K_2Cr_2O_7)} \quad (11.3)$$

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2 \quad (11.4)$$

Tương tự cũng thiết lập các điều kiện để phản ứng (11.4) xảy ra hoàn toàn, vì I^- dư nên Cu^{2+} phản ứng hết. Số đương lượng Cu^{2+} bằng số đương lượng I_2. Mặc dù ion H^+ không tham gia vào phản ứng (11.4) nhưng do có sự thuỷ phân

của muối Cu^{2+} làm giảm thế oxi hoá của cặp Cu^{2+}/Cu^{+}, làm chậm phản ứng cho nên người ta thiết lập môi trường axit.

Ở phản ứng (11.4), đương lượng gam của $CuSO_4 = \frac{M_{CuSO_4}}{1}$ (11.5)

$$C_{N(CuSO_4)} = C_{M(CuSO_4)} \quad (11.6)$$

Sau đó dùng dung dịch $Na_2S_2O_3$ để chuẩn lượng I_2 sinh ra, với chỉ thị là dung dịch hồ tinh bột:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6 \quad (11.7)$$

Dung dịch hồ tinh bột được cho vào khi phản ứng giữa $Na_2S_2O_3$ và I_2 gần kết thúc. Khi đó lượng I_2 còn lại ít trong dung dịch sẽ hấp phụ trên bề mặt hồ tinh bột làm cho dung dịch có màu xanh. Chuẩn độ tiếp dung dịch bằng $Na_2S_2O_3$ cho đến khi dung dịch mất màu xanh thì dừng chuẩn độ.

Trong phản ứng (11.7) số đương lượng $Na_2S_2O_3$ bằng số đương lượng I_2 đồng thời cũng bằng số đương lượng $K_2Cr_2O_7$ trong phương trình (11.1) hoặc bằng số đương lượng Cu^{2+} trong phương trình (11.4). Từ đó, một cách gián tiếp ta xác định được nồng độ của $Na_2S_2O_3$.

Ở phản ứng (11.7) đương lượng gam của $Na_2S_2O_3 = \frac{M_{Na_2S_2O_3}}{1}$ (11.8)

$$C_{N(Na_2S_2O_3)} = C_{M(Na_2S_2O_3)} \quad (11.9)$$

Đương lượng gam của $I_2 = \frac{M_{I_2}}{2}$ (11.10)

$$C_{N(I_2)} = 2.C_{M(I_2)} \quad (11.11)$$

11.2. Cách tiến hành

11.2.1. Pha dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$

Để pha 1 lít dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02M thì khối lượng $K_2Cr_2O_7$ cần lấy là:

$$m_{K_2Cr_2O_7} = n_{K_2Cr_2O_7}.M_{K_2Cr_2O_7} = 0{,}02.294 = 5{,}88 \text{ (g)}.$$

Cách pha 250 mL $K_2Cr_2O_7$: Tiến hành cân chính xác cốc cân trên cân phân tích ta được khối lượng là m_1 g. Thêm vào đó một lượng $K_2Cr_2O_7$ (khoảng 1,47 g) và cân lại chính xác trên cân phân tích ta được khối lượng m_2 g. Đưa toàn bộ khối lượng $K_2Cr_2O_7$ vào bình định mức 250,0 mL qua phễu (*không được để rơi ra ngoài một lượng nhỏ nào*). Dùng bình tia có nước cất để chuyển toàn bộ các hạt nhỏ $K_2Cr_2O_7$ bám ở chén cân đưa vào bình định mức. Thêm khoảng 50 mL nước cất, lắc đều bình để các tinh thể $K_2Cr_2O_7$ tan hết. Thêm nước cất cho đến vạch của bình định mức. Đậy nút, lắc đều. Nồng độ chính xác của $K_2Cr_2O_7$ được tính lại theo khối lượng $K_2Cr_2O_7$ đã cân (xem mục 11.3.1).

Có thể pha loãng từ dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,0200 M theo tỉ lệ nhất định để được dung dịch có nồng độ cần thiết.

11.2.2. Pha dung dịch $Na_2S_2O_3$

Cân khoảng 6,2 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ rắn cho vào bình định mức 250,0 mL, thêm khoảng 50 mL nước cất (vừa đun sôi, để nguội) lắc cho tan hết, thêm nước cất cho đến vạch định mức, thêm vài giọt HgI_2 0,001%, lắc đều, ta được dung dịch $Na_2S_2O_3$ có nồng độ ≈ 0,01M. Bảo quản trong bình tối màu, tránh ánh sáng, sau 3 ÷ 5 ngày thì nồng độ ổn định có thể xác định lại nồng độ bằng các chất oxi hoá chuẩn.

11.2.3. Chuẩn độ dung dịch $Na_2S_2O_3$ bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ cho vào eclen, thêm vào đó 5,0 mL dung dịch KI 20%; 5,0 mL dung dịch H_2SO_4 1M. Đậy eclen bằng mặt kính đồng hồ, để yên trong bóng tối 5 phút cho phản ứng xảy ra hoàn toàn, tráng I_2 trên mặt kính và chuyển vào eclen.

Tráng buret bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ sau đó nạp đầy dung dịch $Na_2S_2O_3$ vào buret và điều chỉnh để dung dịch $Na_2S_2O_3$ ngang vạch số 0 trên buret *(chú ý không để bọt khí còn lại ở phần dưới khoá buret).*

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch $Na_2S_2O_3$ từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi phản ứng gần kết thúc (dung dịch có màu vàng nhạt) thì thêm 3 giọt hồ tinh bột. Lúc này dung dịch có màu xanh. Tiếp tục chuẩn độ cho đến khi dung dịch mất màu thì dừng

chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1 mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là: V_2, V_3... mL.

11.2.4. Chuẩn độ dung dịch $CuSO_4$ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch $CuSO_4$ cho vào eclen, thêm vào đó 5,0 mL dung dịch KI 20%; 5,0 mL dung dịch H_2SO_4 1M. Đậy eclen bằng mặt kính đồng hồ rồi để yên trong bóng tối 5 phút cho phản ứng xảy ra hoàn toàn, tráng I_2 trên mặt kính và chuyển vào eclen.

Tráng buret bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$, sau đó nạp đầy dung dịch $Na_2S_2O_3$ vào buret và điều chỉnh để dung dịch $Na_2S_2O_3$ ngang vạch số 0 trên buret.

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch $Na_2S_2O_3$ từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều.. Khi phản ứng gần kết thúc (dung dịch có màu vàng nhạt) thì thêm 3 giọt hồ tinh bột, lúc này dung dịch có màu xanh. Tiếp tục chuẩn độ cho đến khi dung dịch mất màu thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là $V_1^{'}$ mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là: $V_2^{'}$, $V_3^{'}$... mL.

11.3. Cách tính toán

11.3.1. Tính nồng độ của dung dịch $K_2Cr_2O_7$

$$n_{K_2Cr_2O_7} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{M_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{m_2 - m_1}{294} \qquad (11.12)$$

$$C_{M(K_2Cr_2O_7)} = \frac{n_{K_2Cr_2O_7}}{V\ (\text{lít})} \qquad (11.13)$$

Dựa vào công thức (11.13), biết thể tích $K_2Cr_2O_7$ đã pha ta sẽ tính được nồng độ của dung dịch $K_2Cr_2O_7$.

$$T_{K_2Cr_2O_7} = \frac{C_{N(K_2Cr_2O_7)}.\text{Đương lượng gam}\ (K_2Cr_2O_7)}{1000} \qquad (11.14)$$

Dựa vào công thức (11.2); (11.3) và (11.14) sẽ tính được độ chuẩn của dung dịch $K_2Cr_2O_7$.

11.3.2. Tính nồng độ của dung dịch $Na_2S_2O_3$

Tính thể tích $Na_2S_2O_3$ đã dùng khi chuẩn độ với $K_2Cr_2O_7$

$$\overline{V}_{I(Na_2S_2O_3)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (mL)} \qquad (11.15)$$

Tính nồng độ dung dịch $Na_2S_2O_3$

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(K_2Cr_2O_7)} . V_{K_2Cr_2O_7} = \text{số đương lượng gam } I_2$$

$$= C_{N(Na_2S_2O_3)} . \overline{V}_{I(Na_2S_2O_3)} \qquad (11.16)$$

Từ (11.3); (11.9) và (11.11)

$$\Rightarrow 6. C_{M(K_2Cr_2O_7)} . V_{K_2Cr_2O_7} = C_{M(Na_2S_2O_3)} . \overline{V}_{I(Na_2S_2O_3)}$$

Trong đó: $C_{N(K_2Cr_2O_7)}$ và $C_{M(K_2Cr_2O_7)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $K_2Cr_2O_7$; $C_{N(Na_2S_2O_3)}$ và $C_{M(Na_2S_2O_3)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $Na_2S_2O_3$; $V_{K_2Cr_2O_7}$ là thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ đã lấy (mL); $\overline{V}_{I(Na_2S_2O_3)}$ là thể tích trung bình của $Na_2S_2O_3$ đã chuẩn độ với I_2 (mL).

$$\text{Từ (11.16)} \Rightarrow C_{N(Na_2S_2O_3)} = \frac{C_{N(K_2Cr_2O_7)} . V_{(K_2Cr_2O_7)}}{\overline{V}_{I(Na_2S_2O_3)}}$$

$$\text{hay } C_{M(Na_2S_2O_3)} = \frac{6.C_{M(K_2Cr_2O_7)} . V_{(K_2Cr_2O_7)}}{\overline{V}_{I(Na_2S_2O_3)}} \qquad (11.17)$$

11.3.3. Tính nồng độ của dung dịch $CuSO_4$

Tính thể tích $Na_2S_2O_3$ đã dùng khi chuẩn độ với $CuSO_4$

$$\overline{V}_{II(Na_2S_2O_3)} = \frac{V_1' + V_2' + V_3'}{3} \text{ (mL)} \qquad (11.18)$$

Tính nồng độ dung dịch $CuSO_4$

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(CuSO_4)}.V_{CuSO_4} = \text{số đương lượng gam } I_2$$

$$= C_{N(Na_2S_2O_3)}.\overline{V}_{II(Na_2S_2O_3)} \quad (11.19)$$

Từ (11.6); (11.9) và (11.11)

$$\Rightarrow C_{M(CuSO_4)}.V_{CuSO_4} = C_{M(Na_2S_2O_3)}.\overline{V}_{II(Na_2S_2O_3)}$$

Trong đó:

$C_{N(CuSO_4)}$ và $C_{M(CuSO_4)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $CuSO_4$;

$C_{N(Na_2S_2O_3)}$ và $C_{M(Na_2S_2O_3)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch $Na_2S_2O_3$;

V_{CuSO_4} là thể tích dung dịch $CuSO_4$ đã lấy (mL);

$\overline{V}_{I(Na_2S_2O_3)}$ là thể tích trung bình của $Na_2S_2O_3$ đã chuẩn độ với I_2 (mL).

Từ (11.19) $\Rightarrow C_{N(CuSO_4)} = \dfrac{C_{N(Na_2S_2O_3)}.\overline{V}_{II(Na_2S_2O_3)}}{V_{(CuSO_4)}}$

$$\text{hay } C_{M(CuSO_4)} = \frac{C_{M(Na_2S_2O_3)}.\overline{V}_{II(Na_2S_2O_3)}}{V_{(CuSO_4)}} \quad (11.20)$$

BÀI 12: XÁC ĐỊNH ĐỘ CỨNG CỦA NƯỚC

12.1. Cơ sở lí thuyết

Nước cứng là nước chứa nhiều các ion Mg^{2+}, Ca^{2+} (với hàm lượng ion $Ca^{2+} \geq 20,04$ mg/L ; $Mg^{2+} \geq 12,16$ mg/L). Tuỳ thuộc vào anion có trong nước cứng mà người ta chia thành hai loại nước cứng:

– Nước cứng tạm thời: nước cứng chứa anion HCO_3^-.

– Nước cứng vĩnh cửu: nước cứng chứa các anion Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-.

Để xác định độ cứng của nước có thể dùng phương pháp trung hoà hoặc phương pháp complexon.

12.1.1. Phương pháp trung hoà xác định độ cứng tạm thời

Chuẩn độ ion HCO_3^- có mặt trong nước cứng bằng dung dịch axit mạnh. Phương trình phản ứng xảy ra như sau:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \qquad (12.1)$$

Trong phản ứng (12.1) có $pH_{TD} = 4$, nên dùng chất chỉ thị metyl da cam. Từ đó xác định được độ cứng tạm thời của nước.

Ở phản ứng (12.1) đương lượng gam của $HCO_3^- = \frac{M_{HCO_3^-}}{1}$ (12.2)

$$C_{N(HCO_3^-)} = C_{M(HCO_3^-)} \qquad (12.3)$$

Chuẩn độ tổng nồng độ ion Mg^{2+} và Ca^{2+} (kí hiệu là M^{2+}) có trong nước cứng bằng cách cho nước cứng phản ứng với dung dịch muối CO_3^{2-} dư đã biết nồng độ. Phản ứng xảy ra như sau:

$$M^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MCO_3\downarrow \qquad (12.4)$$

Sau đó chuẩn độ CO_3^{2-} dư bằng dung dịch chuẩn axit mạnh:

$$CO_3^{2-} + HCl \rightarrow HCO_3^- + Cl^- \qquad (12.5)$$

$$CO_3^{2-} + 2HCl \rightarrow H_2O + CO_2 + 2Cl^- \qquad (12.6)$$

Trong phản ứng (12.5) có $pH_{TĐ} = 8$. Dùng chất chỉ thị phenolphtalein. Trong phản ứng (12.6) có $pH_{TĐ} = 4$, dùng chất chỉ thị metyl da cam.

Ở phản ứng (12.5) đương lượng gam của $CO_3^{2-} = \dfrac{M_{CO_3^{2-}}}{1}$ (12.7)

$$C_{N(CO_3^{2-})} = C_{M(CO_3^{2-})} \qquad (12.8)$$

Ở phản ứng (12.6) đương lượng gam của $CO_3^{2-} = \dfrac{M_{CO_3^{2-}}}{2}$ (12.9)

$$C_{N(CO_3^{2-})} = 2.C_{M(CO_3^{2-})} \qquad (12.10)$$

Ở phản ứng (12.5) và (12.6) đương lượng gam của $HCl = \dfrac{M_{HCl}}{1}$ (12.11)

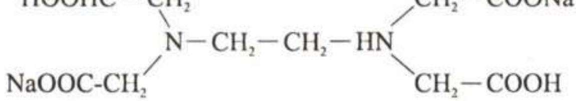
$$C_{N(HCl)} = C_{M(HCl)} \qquad (12.12)$$

Từ phản ứng (12.5) hoặc phản ứng (12.6) sẽ xác định được lượng CO_3^{2-} còn dư, từ đó sẽ suy ra được lượng CO_3^{2-} đã tham gia phản ứng (12.4) và xác định được độ cứng toàn phần của nước.

12.1.2. Phương pháp complexon xác định độ cứng toàn phần

Các complexon là những axit aminopolycacboxilic hoặc các muối của chúng. Trong số đó thường hay dùng nhất là complexon III (còn gọi là Trilon B). Trilon B là muối dinatri của axit etylen diamin tetraaxetic. Kí hiệu là $Na_2[H_2EDTA].2H_2O$ hoặc $Na_2H_2Y.2H_2O$ có M = 372,2g/mol. Chất này bền ở mọi trạng thái, tinh khiết hoá học, có thành phần ứng đúng với công thức hoá học.

Công thức cấu tạo:



Trilon B phản ứng với các ion kim loại (đặc biệt là các ion kim loại hoá trị II) tạo muối nội phức bền trong môi trường kiềm yếu (pH = 8 ÷ 10) theo phương trình phản ứng sau:

$$M^{2+} + Na_2[H_2EDTA] \rightleftarrows Na_2[MEDTA] + 2H^+$$

$$\beta = 10^9 \div 10^{26} \qquad (12.13)$$

Ở đây các ion kim loại thay thế cho các nguyên tử hiđro trong nhóm cacboxyl, đồng thời tạo liên kết phối trí với nguyên tử nitơ của nhóm amin.

Nếu M là Ca thì $\beta \approx 10^{11}$; còn nếu M là Mg thì $\beta \approx 10^9$. Khi M là Ba thì phức tạo thành còn bền hơn phức của Mg và Ca. Bằng chứng là $BaSO_4$ rất khó tan trong tất cả các dung môi, nhưng có thể tan trong Trilon B ở pH = 8 ÷ 10.

Ở trong phản ứng (12.13):

$$\text{Đương lượng gam của Trilon B} = \frac{M_{Na_2H_2Y.2H_2O}}{2} \qquad (12.14)$$

$$C_{N(Trilon\ B)} = 2.C_{M(Trilon\ B)} \qquad (12.15)$$

$$\text{Đương lượng gam của ion } M^{2+} = \frac{M_{M^{2+}}}{2} \qquad (12.16)$$

$$C_{N(M^{2+})} = 2.C_{M(M^{2+})} \qquad (12.17)$$

Chất chỉ thị dùng trong phương pháp complexon là eriocromđen T. Đây là axit hữu cơ hai chức mà màu ở dạng phân tử là tím sẫm còn ở dạng ion là xanh, kí hiệu: H_2R. Phương trình phân li trong dung dịch như sau:

$$H_2R \rightleftarrows 2H^+ + R^{2-} \qquad (12.18)$$

tím sẫm *xanh*

Do các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} cũng có khả năng tạo phức với eriocromđen T, nên khi đưa chất chỉ thị này vào nước cứng, xảy ra các phản ứng sau:

$$Ca^{2+} + R^{2-} \rightleftarrows CaR \text{ (ở pH = 8 ÷ 10) } \beta \approx 10^6 \qquad (12.19)$$

xanh *đỏ mận*

$$Mg^{2+} + R^{2-} \rightleftarrows MgR \text{ (ở pH = 8 ÷ 10) } \beta \approx 10^7 \qquad (12.20)$$

xanh *đỏ mận*

Tuy nhiên, phức tạo bởi các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} với Trilon B bền hơn rất nhiều so với phức tạo bởi các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} với eriocromđen T, nên khi tiến hành chuẩn độ các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} ở pH = 8 ÷ 10 *với sự có mặt của ion* S^{2-} *(để loại bỏ các ion gây cản trở như* Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, *...)* bằng Trilon B với chỉ thị eriocromđen T sẽ xảy ra phản ứng:

$$MR + Na_2[H_2EDTA] \rightarrow Na_2[MEDTA] + 2H^+ + R^{2-} \text{ (ở pH = 8 ÷ 10)} \quad (12.21)$$

đỏ mận   không màu   không màu   xanh

Lúc này phức MR bị phá vỡ, tạo thành dạng phức mới $Na_2[MEDTA]$ bền hơn, và khi dư ra một giọt Trilon B thì dung dịch chuyển hẳn từ màu đỏ mận sang màu xanh của thuốc thử tự do.

Dựa vào tính chất này của các chất phản ứng và thuốc thử, người ta tiến hành xác định độ cứng toàn phần của nước bằng phương pháp complexon.

12.2. Cách tiến hành

12.2.1. Pha dung dịch chuẩn Trilon B

Để pha 1 lít dung dịch Trilon B 0,05M thì khối lượng $Na_2H_2Y.2H_2O$ cần lấy là:

$$M_{\text{Trilon B}} = n_{\text{Trilon B}}.M_{\text{Trilon B}} = 0,05.372,2 = 18,61 \text{ (g)}.$$

Chuẩn bị $Na_2H_2Y.2H_2O$ từ muối ngậm nước bằng cách sấy khô ở 80^0 trong vài ngày sau đó để nguội trong bình hút ẩm.

Cách pha 250 mL Trilon B: Tiến hành cân chính xác cốc cân trên cân phân tích ta được khối lượng là m_1 g. Thêm vào đó một lượng $Na_2H_2Y.2H_2O$ (khoảng 4,6 g) và cân lại chính xác trên cân phân tích ta được khối lượng m_2 g. Đưa toàn bộ khối lượng Trilon B vào bình định mức 250,0 mL qua phễu (*không được để rơi ra ngoài một lượng nhỏ nào*). Dùng bình tia có nước cất để lấy toàn bộ các hạt nhỏ Trilon B bám ở chén cân đưa vào bình định mức. Thêm khoảng 50 mL nước cất, lắc đều để Trilon B tan hết. Thêm nước cất vào cho đến vạch của bình định mức. Đậy nút, lắc đều. Nồng độ chính xác của Trilon B được tính theo khối lượng Trilon B đã cân (xem mục 12.3.1).

Khi cần dùng dung dịch với nồng độ nhỏ hơn ta pha loãng dung dịch theo tỉ lệ nhất định đến nồng độ cần thiết.

12.2.2. Chuẩn độ nước cứng theo phương pháp trung hoà

– Xác định độ cứng tạm thời của nước cứng

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL nước cứng cho vào eclen, thêm vào vào 3 giọt metyl da cam, lúc này dung dịch có màu vàng rơm.

Tráng buret bằng dung dịch chuẩn HCl 0,1000 M sau đó nạp đầy dung dịch HCl 0,1000 M vào buret và điều chỉnh để dung dịch HCl ngang vạch số 0 trên buret (chú ý không để còn lại bọt khí ở phần dưới khoá buret).

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu vàng rơm sang màu đỏ da cam thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1 mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là: V_2, V_3...mL.

– Xác định độ cứng toàn phần của nước cứng

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL nước cứng cho vào eclen, thêm vào đó 20,0 mL Na_2CO_3 0,1M và khoảng 5 giọt phenolphtalein, lúc này dung dịch có màu đỏ hồng. Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl từ buret xuống eclen,vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch mất màu thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1' mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch HCl đã chuẩn độ: V_2', V_3'...mL.

12.2.3. Chuẩn độ nước cứng theo phương pháp complexon

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL nước cứng cho vào eclen, thêm vào đó 1,0 mL Na_2S 1M; 5,0 mL dung dịch đệm $NH_3 + NH_4Cl$ (pH = 10) và 5 giọt eriocromđen T (nếu eriocromđen T ở dạng rắn thì cho 1 lượng nhỏ bằng hạt đỗ xanh là được), lúc này dung dịch có màu đỏ mận.

Tráng buret bằng dung dịch Trilon B 0,05M sau đó nạp đầy dung dịch Trilon B 0,05M vào buret và điều chỉnh để dung dịch Trilon B ngang vạch số 0 trên buret *(chú ý không để bọt khí còn trong buret ở phần dưới khoá buret).*

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch Trilon B từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu đỏ mận sang màu xanh thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch Trilon B đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1^* mL. Lặp lại phép chuẩn độ $2 \div 3$ lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch Trilon B đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là: V_2^*, V_3^*...mL.

12.3. Cách tính toán

12.3.1. Tính nồng độ của dung dịch Trilon B

$$n_{\text{Trilon B}} = \frac{m_{Na_2H_2Y.2H_2O}}{M_{Na_2H_2Y.2H_2O}} = \frac{m_2 - m_1}{372,2} \qquad (12.22)$$

$$C_{M(\text{Trilon B})} = \frac{n_{\text{Trilon B}}}{V\ (\text{lít})} \qquad (12.23)$$

Dựa vào công thức (12.23), biết thể tích Trilon B đã pha ta sẽ tính được nồng độ của dung dịch Trilon B.

$$T_{\text{TrilonB}} = \frac{C_{N(\text{TrilonB})}.\text{Đương lượng gam}\ (Na_2H_2Y.2H_2O)}{1000} \qquad (12.24)$$

Dựa vào công thức (12.14); (12.15) và (12.24) sẽ tính được độ chuẩn của dung dịch Trilon B.

12.3.2. Xác định độ cứng của nước theo phương pháp trung hoà

Độ cứng tạm thời của nước cứng

– Tính thể tích HCl đã dùng khi chuẩn độ với nước cứng

$$\overline{V}_{t(HCl)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}\ (\text{mL}) \qquad (12.25)$$

– Tính nồng độ HCO_3^-

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(HCO_3^-)}.V_{HCO_3^-} = C_{N(HCl)}.\overline{V}_{I(HCl)} \quad (12.26)$$

Từ (12.3) và (12.12) $\Rightarrow C_{M(HCO_3^-)}.V_{HCO_3^-} = C_{M(HCl)}.\overline{V}_{I(HCl)}$

Trong đó: $C_{N(HCO_3^-)}$ và $C_{M(HCO_3^-)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của HCO_3^- trong nước cứng; $C_{N(HCl)}$ và $C_{M(HCl)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch HCl; $V_{HCO_3^-}$ là thể tích dung dịch nước cứng đã lấy (mL); $\overline{V}_{I(HCl)}$ là thể tích trung bình của HCl đã chuẩn độ nước cứng (mL);

Từ (12.26) $\Rightarrow C_{N(HCO_3^-)} = \dfrac{C_{N(HCl)}.\overline{V}_{I(HCl)}}{V_{HCO_3^-}}$ (12.27)

Từ đó xác định được độ cứng tạm thời của nước.

– Độ cứng toàn phần của nước cứng

Nếu chuẩn độ theo phương trình (12.5), dùng chất chỉ thị phenolphtalein.

Từ (12.7) và (12.8) ta có:

Số đương lượng $Na_2CO_3 = n_{Na_2CO_3}$

$$= \frac{V_{Na_2CO_3}.C_{N(Na_2CO_3)}}{1000} = \frac{V_{Na_2CO_3}.C_{M(Na_2CO_3)}}{1000} \quad (12.28)$$

Tính thể tích HCl đã dùng khi chuẩn độ với Na_2CO_3 dư:

$$\overline{V}_{II(HCl)} = \frac{V_1' + V_2' + V_3'}{3}\ (mL) \quad (12.29)$$

Theo quy tắc đương lượng:

Số đlg $Na_2CO_{3dư} = n_{Na_2CO_3\ dư}$ = Số đlg $HCl_{phản\ ứng} = n_{HCl\ phản\ ứng}$ nên:

$$n_{Na_2CO_3\ dư} = \frac{C_{N(HCl)}.\overline{V}_{II(HCl)}}{1000} \quad (12.30)$$

Số đlg M^{2+} = Số đlg Na_2CO_3 $_{đã\ lấy}$ - Số đlg Na_2CO_3 $_{còn\ dư}$

$$= n_{Na_2CO_3} - n_{Na_2CO_3\ dư} = \frac{V_{Na_2CO_3}.C_{M(Na_2CO_3)}}{1000} = \frac{C_{N(HCl)}.\overline{V}_{H(HCl)}}{1000} \qquad (12.31)$$

Từ (12.16) đó tính được độ cứng toàn phần của nước.

12.3.3. Xác định độ cứng của nước theo phương pháp complexon

– Tính thể tích Trilon B đã dùng khi chuẩn độ nước cứng

$$\overline{V}_{TrilonB} = \frac{V_1^{'} + V_2^{'} + V_3^{'}}{3} (mL) \qquad (12.32)$$

– Tính nồng độ dung dịch M^{2+}

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(M^{2+})}.V_{M^{2+}} = C_{N(Trilon\ B)}.\overline{V}_{Trilon\ B}$$

Từ (12.15) và (12.17)

$$\Rightarrow 2.C_{M(M^{2+})}.V_{M^{2+}} = 2.C_{M(Trilon\ B)}.\overline{V}_{Trilon\ B} \qquad (12.33)$$

Trong đó:

$C_{N(M^{2+})}$ và $C_{M(M^{2+})}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của M^{2+} trong nước cứng; $C_{N(Trilon\ B)}$ và $C_{M(Trilon\ B)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch Trilon B; $V_{M^{2+}}$ là thể tích dung dịch nước cứng đã lấy (mL);

$\overline{V}_{Trilon\ B}$ là thể tích trung bình của Trilon B đã chuẩn độ nước cứng (mL);

$$\text{Từ (12.33)} \Rightarrow C_{M(M^{2+})} = \frac{C_{M(trilon\ B)}.\overline{V}_{trilon\ B}}{V_{M^{2+}}} \qquad (12.34)$$

BÀI 13: XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ Ni^{2+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON

13.1. Cơ sở lí thuyết

Cũng như các ion M^{2+}, ion Ni^{2+} có khả năng tạo muối nội phức bền trong môi trường kiềm yếu (pH = 8 ÷ 10) với Trilon B theo phương trình phản ứng sau:

$$Ni^{2+} + Na_2[H_2EDTA] \rightleftarrows Na_2[NiEDTA] + 2H^+$$

$$\beta = 10^{18,62} \qquad (13.1)$$

Ở phản ứng (13.1):

$$\text{Dương lượng gam của Trilon B} = \frac{M_{TrilonB}}{2} \qquad (13.2)$$

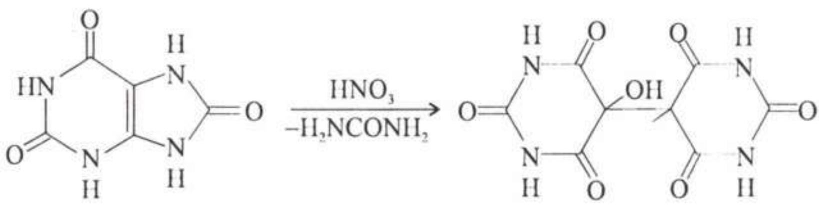
$$C_{N(Trilon\ B)} = 2.C_{M(Trilon\ B)} \qquad (13.3)$$

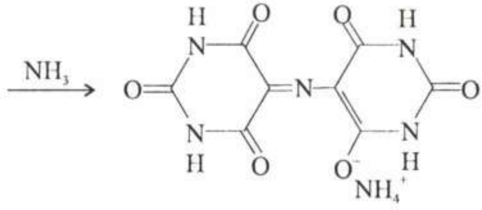
$$\text{Dương lượng gam của ion } Ni^{2+} = \frac{M_{Ni^{2+}}}{2} \qquad (13.4)$$

$$C_{N(Ni^{2+})} = 2.C_{M(Ni^{2+})} \qquad (13.5)$$

Chất chỉ thị dùng trong phương pháp này là Murexit. Murexit ($NH_4C_8H_4N_5O_6$ hoặc $C_8H_5N_5O_6.NH_3$) còn gọi là amoni purpurate, kí hiệu là MX, là muối amoni của axit purpuric.

Trong môi trường axit mạnh, MX có màu vàng, chuyển sang màu đỏ tím trong dung dịch axit yếu và sang màu xanh tím trong dung dịch kiềm yếu:





13.2. Cách tiến hành

13.2.1. Pha dung dịch chuẩn Trilon B

(Xem mục 12.2.1)

13.2.2. Chuẩn độ trực tiếp dung dịch Ni^{2+} theo phương pháp complexon

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL Ni^{2+} (môi trường axit), thêm NH_3 vào dung dịch cho đến khi tạo phức hoàn toàn với Ni^{2+}. Thêm chất chỉ thị murexit vào cho đến khi xuất hiện màu vàng rõ (*nếu chỉ có màu vàng da cam chứng tỏ pH < 10 thì phải thêm NH_3 cho đến màu vàng*).

Tráng buret bằng dung dịch chuẩn Trilon B 0,05M sau đó nạp đầy dung dịch Trilon B 0,0500 M vào buret và điều chỉnh để dung dịch Trilon B ngang vạch số 0 trên buret (chú ý không để bọt khí còn lại ở phần dưới khoá buret).

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch Trilon B từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu tím xanh thì dừng chuẩn độ (gần cuối phép chuẩn độ cần thêm tiếp vài mL dung dịch NH_3). Đọc thể tích dung dịch Trilon B đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1 mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch Trilon B đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là: V_2, V_3 ... mL.

13.2.3. Chuẩn độ ngược dung dịch Ni^{2+} theo phương pháp complexon

Trong trường hợp không có chỉ thị murexit, ta phải tiến hành chuẩn độ Ni^{2+} bằng dung dịch chuẩn Trilon B với chỉ thị eriocromden T.

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL Ni^{2+}; thêm 20,0 mL dung dịch chuẩn Trilon B 0,0500 M; 5,0 mL dung dịch đệm $NH_3 + NH_4Cl$ (pH = 10), thêm 5 giọt eriocromden T, lúc này dung dịch có màu xanh.

Tráng buret bằng dung dịch chuẩn Zn^{2+} (hoặc Mg^{2+}) 0,05M sau đó nạp đầy dung dịch Zn^{2+} 0,0500 M vào buret và điều chỉnh để dung dịch Zn^{2+} ngang vạch số 0 trên buret (chú ý không để bọt khí còn trong buret ở phần dưới khoá buret).

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch Zn^{2+} từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu đỏ vàng thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch Zn^{2+} đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1' mL. Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch Zn^{2+} đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là: V_2', V_3'... mL.

13.3. Cách tính toán

13.3.1. Tính nồng độ của dung dịch Trilon B (Xem mục 12.3.1)

13.3.2. Tính nồng độ của dung dịch Ni^{2+} theo phương pháp trực tiếp

– Tính thể tích Trilon B đã dùng khi chuẩn độ dung dịch Ni^{2+}:

$$\overline{V}_{1(TrilonB)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} (mL) \qquad (13.6)$$

– Tính nồng độ Ni^{2+}:

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(Ni^{2+})}.V_{Ni^{2+}} = C_{N(Trilon\ B)}.\overline{V}_{Trilon\ B}$$

Từ (13.3) và (13.5) $\Rightarrow 2.C_{M(Ni^{2+})}.V_{Ni^{2+}} = 2.C_{M(Trilon\ B)}.V_{Trilon\ B}$ (13.7)

Trong đó: $C_{N(Ni^{2+})}$ và $C_{M(Ni^{2+})}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của Ni^{2+}; $C_{N(Trilon\ B)}$ và $C_{M(Trilon\ B)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch Trilon B; $V_{Ni^{2+}}$ là thể tích dung dịch Ni^{2+} đã lấy (mL); $\overline{V}_{Trilon\ B}$ là thể tích trung bình của Trilon B đã chuẩn độ Ni^{2+} (mL);

$$\text{Từ (13.7)} \Rightarrow C_{M(Ni^{2+})} = \frac{C_{M(Trilon\ B)}.\overline{V}_{Trilon\ B}}{V_{Ni^{2+}}} \qquad (13.8)$$

13.3.3. Tính nồng độ của dung dịch Ni^{2+} theo phương pháp chuẩn độ ngược

Số dương lượng Trilon B đã lấy

$$= \frac{V_{Trilon\ B}.C_{N(Trilon\ B)}}{1000} = \frac{V_{Trilon\ B}.2.C_{M(Trilon\ B)}}{1000} \quad (13.9)$$

– Tính thể tích Zn^{2+} đã dùng khi chuẩn độ với Trilon B dư

$$\overline{V}_{Zn^{2+}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} (mL) \quad (13.10)$$

– Tính nồng độ Trilon B dư

Áp dụng quy tắc đương lượng, ta có:

Số đlg Zn^{2+} = Số đlg Trilon B còn dư

$$\Rightarrow \frac{\overline{V}_{Zn^{2+}}.N_{Zn^{2+}}}{1000} = \frac{V_{Trilon\ B\ dư}.N_{Trilon\ B\ dư}}{1000}$$

$$\text{hay } \frac{\overline{V}_{Zn^{2+}}.C_{N(Zn^{2+})}}{1000} = \frac{V_{Trilon\ B\ dư}.C_{N(Trilon\ B)}}{1000}$$

$$\Rightarrow \frac{\overline{V}_{Zn^{2+}}.2.C_{M(Zn^{2+})}}{1000} = \frac{V_{Trilon\ B\ dư}.2.C_{M(Trilon\ B)}}{1000} \quad (13.11)$$

Số đương lượng $Ni^{2+} = \dfrac{V_{Trilon\ B\ pư}.C_{N(Trilon\ B)}}{1000}$

$$= \frac{V_{Trilon\ B\ ban\ đầu}.C_{N(Trilon\ B)}}{1000} - \frac{V_{Trilon\ B\ dư}.C_{N(Trilon\ B)}}{1000} = \frac{V_{TrilonB\ pư}.2.C_{M(TrilonB)}}{1000}$$

$$= \frac{V_{TrilonB\ ban\ đầu}.2.C_{M(TrilonB)}}{1000} - \frac{V_{TrilonB\ dư}.2.C_{M(TrilonB)}}{1000} \quad (13.12)$$

$$n_{Ni^{2+}} = \frac{V_{TrilonB\ pu}.C_{M(TrilonB)}}{1000} = \frac{V_{TrilonB\ ban\ đầu}.C_{M(TrilonB)}}{1000} - \frac{V_{TrilonB\ dư}.C_{M(TrilonB)}}{1000}$$

(13.14)

Từ đó tính được $C_{M(Ni^{2+})} = \dfrac{n_{Ni^{2+}}}{V_{Ni^{2+}}\,(lít)}$ (13.15)

BÀI 14: XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ CỦA NaCl THEO PHƯƠNG PHÁP MO

14.1. Cơ sở lí thuyết

Phương pháp Mo dựa trên việc chuẩn độ dung dịch muối halogenua (bromua, clorua) bằng dung dịch bạc nitrat với chỉ thị là kali cromat.

Để chuẩn độ ion clorua, bromua người ta dùng dung dịch Ag^+ chuẩn:

$$Ag^+ + X^- \rightleftarrows AgX\downarrow \tag{14.1}$$

Tại điểm tương đương có AgX bắt đầu kết tủa, tuy nhiên việc quan sát kết tủa AgX bắt đầu xuất hiện là rất khó. Khi đó người ta dùng chất chất chỉ thị là K_2CrO_4. Tại điểm kết thúc chuẩn độ có Ag_2CrO_4 xuất hiện kết tủa đỏ nâu. Độ nhạy của chất chỉ thị phụ thuộc vào nồng độ của chất chỉ thị, pH của dung dịch, nhiệt độ,...

Trong phản ứng (14.1) đương lượng gam của $Ag^+ = M_{Ag^+}$ (14.2)

$$C_{N(Ag^+)} = C_{M(Ag^+)} \tag{14.3}$$

đương lượng gam của $X^- = M_{X^-}$ (14.4)

$$C_{N(X^-)} = C_{M(X^-)} \tag{14.5}$$

Có thể tính được nồng độ ion CrO_4^{2-} để kết tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện đúng điểm tương đương của phép chuẩn độ dựa vào tích số tan của các kết tủa:

$$T_{AgCl} = [Ag^+].[Cl^-] = 10^{-10};$$
$$T_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2.[CrO_4^{2-}] = 1,29.10^{-12} \tag{14.6}$$

Tại điểm tương đương $[Cl^-] = 10^{-5}$ nên $\left[Ag^+\right] = \dfrac{T_{AgCl}}{\left[Cl^-\right]} = 10^{-5}$

⇒ nồng độ của CrO_4^{2-} phải có mặt là: $\left[CrO_4^{2-}\right] = \dfrac{T_{Ag_2CrO_4}}{\left[Ag^+\right]^2} = 1,29.10^{-2}$.

Tuy vậy, ở nồng độ này, màu vàng đậm của CrO_4^{2-} sẽ cản trở việc nhận ra màu đỏ nâu của Ag_2CrO_4. Thực tế thường dùng K_2CrO_4 5.10^{-3}M (khoảng 1 - 2 mL K_2CrO_4 5% đối với 100 mL hỗn hợp chuẩn độ).

Với nồng độ này của CrO_4^{2-} thì độ nhạy của ion Ag^+ cần để xuất hiện màu đỏ nâu rõ của kết tủa Ag_2CrO_4 là (3-4).10^{-5} mol/L. Trong điều kiện này:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftarrows Ag_2CrO_4\downarrow;\ T^{-1}_{Ag_2CrO_4} = 10^{12} \qquad (14.7)$$

C $\quad 4.10^{-5} \quad 5.10^{-3}$

[ ] $\quad 2x \quad 4,98.10^{-3} + x$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng (14.7), và các dữ kiện đã biết, tính được $[Ag^+] = 2x = 1,6.10^{-5}$M.

Những điểm chú ý khi tiến hành:

– Khi chuẩn độ phải lắc mạnh để chống hiện tượng hấp phụ.

– Dùng phương pháp Mohr để xác định Cl^-, Br^- không dùng để xác định I^- và SCN^- vì hiện tượng hấp phụ trong hai trường hợp này ảnh hưởng rất lớn đến kết quả phân tích, ngoài ra theo Smith khi chuẩn độ I^- có lẽ tại điểm tương đương có sự hình thành dung dịch rắn giữa Ag_2CrO_4 và AgI, nên kết quả thường sai số lớn. Về mặt nguyên tắc phương pháp này có thể được dùng để xác định chính xác cả bromua và clorua, tuy nhiên nó thường được dùng để chuẩn độ xác định clorua.

– Bao giờ cũng cho từng giọt $AgNO_3$ từ buret vào dung dịch NaCl thì màu sắc của kết tủa Ag_2CrO_4 lúc kết thúc chuẩn độ mới thay đổi đột ngột.

– Chỉ chuẩn độ Cl^-, Br^- bằng $AgNO_3$ với chất chỉ thị K_2CrO_4 trong môi trường có pH = 8 ÷ 10 (mặc dù Kolthoff và Stenger đề nghị có thể chuẩn độ trong khoảng pH = 6,3÷ 10,5) vì trong môi trường axit không có kết tủa Ag_2CrO_4 đỏ nâu. Nếu dung dịch có môi trường axit thì phải trung hoà bằng

$NaHCO_3$ hay dung dịch $Na_2B_4O_7$. Nếu trong dung dịch có ion NH_4^+ thì phải chuẩn độ ở pH = 6,5÷7,2 vì ở pH cao quá 7,2 có sự hình thành rõ rệt NH_3 làm tan một phần kết tủa Ag_2CrO_4 và gây sai số.

– Dung dịch nghiên cứu phải không có ion Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} vì chúng tạo kết tủa với CrO_4^{2-}.

Các anion PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ ... cũng gây cản trở cho phép phân tích.

14.2. Cách tiến hành

14.2.1. Pha dung dịch $AgNO_3$ chuẩn

Để pha 1 lít dung dịch $AgNO_3$ 0,1M thì khối lượng $AgNO_3$ cần lấy là:

$$m_{AgNO_3} = n_{AgNO_3}.M_{AgNO_3} = 0,1.168 = 16,8 \text{ (g)}$$

Cân chính xác cốc cân trên cân phân tích ta được khối lượng là m_1 g. Thêm một lượng $AgNO_3$ (*khoảng 4,2 g*) rồi cân lại chính xác trên cân phân tích ta được khối lượng m_2 g, cho toàn bộ khối lượng $AgNO_3$ vào bình định mức 250,0 mL qua phễu (*không được để rơi ra ngoài một lượng nhỏ nào*). Dùng bình tia có nước cất để lấy toàn bộ các hạt nhỏ $AgNO_3$ bám ở chén cân đưa vào bình định mức. Thêm khoảng 50 mL nước cất, lắc đều để $AgNO_3$ tan hết, thêm nước cất vào cho đến vạch của bình định mức 250 mL. Đậy nút, lắc đều. Nồng độ chính xác của dung dịch $AgNO_3$ được tính theo khối lượng $AgNO_3$ đã cân (xem mục 14.3.1).

14.2.2. Chuẩn độ dung dịch NaCl bằng dung dịch $AgNO_3$ chuẩn

Dùng pipet (*loại 10 mL*) lấy chính xác 10,00 mL dung dịch NaCl cho vào eclen, thêm 2 - 3 giọt K_2CrO_4 5%.

Tráng buret bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,1M sau đó nạp đầy dung dịch $AgNO_3$ 0,1000 M vào buret và điều chỉnh để dung dịch $AgNO_3$ ngang vạch số 0 trên buret (chú ý không để bọt khí còn lại ở phần dưới khoá buret).

Tiến hành chuẩn độ bằng cách mở khoá buret, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch $AgNO_3$ từ buret xuống eclen, vừa nhỏ vừa lắc đều. Khi dung dịch xuất hiện kết tủa màu đỏ nâu thì dừng chuẩn độ. Đọc thể tích dung dịch $AgNO_3$ đã chuẩn độ trên buret, kí hiệu là V_1 mL.

Lặp lại phép chuẩn độ 2 ÷ 3 lần nữa rồi ghi thể tích dung dịch $AgNO_3$ đã chuẩn độ, lần lượt kí hiệu là: V_2, V_3...mL.

14.3. Cách tính toán

14.3.1 Tính nồng độ của dung dịch $AgNO_3$

$$n_{AgNO_3} = \frac{m_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3}} = \frac{m_2 - m_1}{168} \qquad (14.8)$$

$$C_{M(AgNO_3)} = \frac{n_{AgNO_3}}{V\ (\text{lít})} \qquad (14.9)$$

Dựa vào công thức (14.9), biết thể tích $AgNO_3$ đã pha ta sẽ tính được nồng độ của dung dịch $AgNO_3$.

Độ chuẩn của dung dịch được tính theo công thức:

$$T_{AgNO_3} = \frac{C_{N(AgNO_3)}.Đ_{AgNO_3}}{1000} \qquad (14.10)$$

Dựa vào công thức (14.2); (14.3) và (14.10) sẽ tính được độ chuẩn của dung dịch $AgNO_3$.

14.3.2. Tính nồng độ của dung dịch NaCl

Tính thể tích $AgNO_3$ đã dùng khi chuẩn độ với dung dịch NaCl

$$\overline{V}_{AgNO_3} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} (mL) \qquad (14.11)$$

Áp dụng quy tắc đương lượng:

$$C_{N(Ag^+)}.\overline{V}_{Ag^+} = C_{N(X^-)}.V_{X^-}$$

Từ (14.3) và (14.5) ⇒ $C_{M(Ag^+)}.\overline{V}_{Ag^+} = C_{M(X^-)}.V_{X^-}$ (14.12)

Trong đó:

$C_{N(Ag^+)}$ và $C_{M(Ag^+)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của Ag^+;

$C_{N(X^-)}$ và $C_{M(X^-)}$ là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch muối halogen ;

V_{X^-} là thể tích dung dịch muối halogen đã lấy (mL);

$\overline{V}_{Ag^+}$ là thể tích trung bình của Ag^+ đã chuẩn độ X^- (mL);

Từ (14.12) $\Rightarrow C_{M(X^-)} = \dfrac{C_{M(Ag^+)}.\overline{V}_{Ag^+}}{V_{X^-}}$ (14.13)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V.N. Alecxeep (1971), *Phân tích định lượng*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

2. A. P. Krescop (1970), *Cơ sở Hoá học Phân tích*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

3. Hoàng Minh Châu (1981), *Hoá học phân tích định tính*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

4. Nguyễn Tinh Dung (2000), *Các phương pháp phân tích định lượng hoá học*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

5. Nguyễn Tinh Dung (2002), *Hoá học phân tích-phần I,* Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

6. Nguyễn Tinh Dung (2002), *Hoá học phân tích-phần II,* Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

7. Nguyễn Tinh Dung (2002), *Hoá học phân tích-phần III,* Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Chủ tịch Hội đồng thành viên NGƯT NGÔ TRẦN ÁI

Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập GS.TS VŨ VĂN HÙNG

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm nội dung:

Phó Tổng biên tập NGÔ ÁNH TUYẾT

Giám đốc Công ty Cổ phần Sách Giáo dục tại Tp. Hà Nội CẤN HỮU HẢI

Biên tập nội dung và sửa bản in:

NGUYỄN VĂN LỄ

Thiết kế bìa:

NGUYỄN VĂN ĐÔNG

Thiết kế mĩ thuật và chế bản:

ĐỖ VIỆT CƯỜNG

Bản quyền thuộc Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên
Công ty CP. Sách Giáo dục tại TP. Hà Nội – Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam giữ quyền công bố tác phẩm

---

GIÁO TRÌNH THÍ NGHIỆM HOÁ PHÂN TÍCH

Mã số: 7K035S4 - TTS

Số đăng kí KHXB: 1057-2014/CXB/7-775/GD.

In 537 bản, (69TK), khổ 17 x 24 cm. Tại Công ty CP In Thái Nguyên.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 9 năm 2014.